



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월06일  
(11) 등록번호 10-1356296  
(24) 등록일자 2014년01월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01B 1/08 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2008-7002158  
(22) 출원일자(국제) 2006년06월28일  
심사청구일자 2011년06월28일  
(85) 번역문제출일자 2008년01월25일  
(65) 공개번호 10-2008-0031327  
(43) 공개일자 2008년04월08일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/025128  
(87) 국제공개번호 WO 2007/002737  
국제공개일자 2007년01월04일  
(30) 우선권주장  
60/694,793 2005년06월28일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
US20030020073 A1  
WO2004105150 A1  
전체 청구항 수 : 총 29 항

(73) 특허권자  
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니  
미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시  
마아켓트 스트리트 1007  
(72) 발명자  
수, 채-송  
미국 19808 델라웨어주 월밍톤 머메이드 블러바드  
4803  
스컬라슨, 히알티  
미국 93427 캘리포니아주 부얼튼 블루 블로섬 웨  
이 546  
(74) 대리인  
김영, 양영준

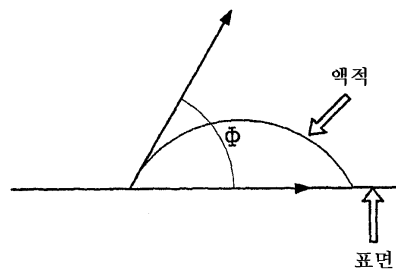
심사관 : 조흥규

(54) 발명의 명칭 높은 일 함수의 투명한 도체

(57) 요약

본 발명은 전도성 나노입자 및 (a) 플루오르화 산 중합체 및 (b) 플루오르화 산 중합체로 도핑된 반전도성 중합체 중 적어도 하나를 포함하는 투명한 도체를 제공한다. 나노입자는 탄소 나노입자, 금속 나노입자, 또는 이들의 조합이다. 탄소 및 금속 나노입자는 나노튜브, 풀러렌, 및 나노섬유로부터 선택된다. 산 중합체는 플루오르화되거나 고도로 플루오르화되고 카르복실산 기, 설펜산 기, 설펜이미드 기, 인산 기, 포스폰산 기, 및 이들의 조합을 포함한 산성 기를 가진다. 반전도성 중합체는 치환되고 비치환된 티오펜, 피롤, 아닐린, 및 시클릭 헤테로방향족 화합물, 및 이들의 조합으로부터 선택된 단량체로부터 유도된 단일중합체 및 공중합체를 포함한다. 상기 조성물은 유기 전자 장치(OLED)에서 사용할 수 있다.

대표도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

전도성 나노입자 및 (a) 플루오르화 산 중합체 및 (b) 플루오르화 산 중합체로 도핑된 반전도성 중합체 중 적어도 하나를 포함하는, 일 함수가 4.7 eV 초과인 투명한 도체.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 나노입자가 탄소 및 금속 나노입자 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것인 투명한 도체.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 나노입자가 나노튜브, 풀러렌, 및 나노섬유, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것인 투명한 도체.

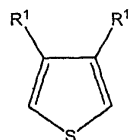
### 청구항 4

제1항에 있어서, 각 반전도성 중합체가 티오펜, 피롤, 아닐린, 융합된 폴리시클릭 헤테로방향족 화합물, 및 폴리시클릭 헤테로방향족 화합물로부터 선택된 1종 이상의 독립적으로 치환되거나 또는 비치환된 단량체를 포함하는 것인 투명한 도체.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 티오펜이 하기 화학식 I 및 화학식 Ia로부터 선택된 화학식으로 나타내어지는 구조를 가지는 것인 투명한 도체.

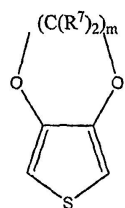
<화학식 I>



상기 식에서,

R<sup>1</sup>은 각각이 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되고 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설퍼닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카르보닐, 아릴설퍼닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도설퍼네이트, 에테르 설퍼네이트, 에스테르 설퍼네이트, 및 우레탄으로부터 선택되거나; 또는 두 R<sup>1</sup> 기는 함께 3, 4, 5, 6, 또는 7원 방향족 또는 지환족 고리를 완성하는 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성할 수 있으며, 상기 고리는 1개 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있고;

<화학식 Ia>



상기 식에서,

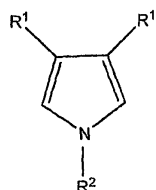
R<sup>7</sup>은 각각이 동일하거나 상이하고 수소, 알킬, 헤테로알킬, 알케닐, 헤테로알케닐, 알콜, 아미도설퍼네이트, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설퍼네이트, 에스테르 설퍼네이트, 및 우레탄으로

부터 선택되며, 적어도 하나의  $R^7$ 은 수소가 아니고,  
m은 2 또는 3이다.

#### 청구항 6

제4항에 있어서, 피롤이 하기 화학식 II로 나타내어지는 구조를 가지는 것인 투명한 도체.

<화학식 II>



상기 식에서,

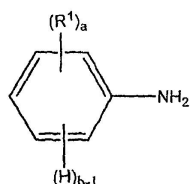
$R^1$ 은 각각이 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되고 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬설피닐, 알콕시알킬, 알킬설포닐, 아릴티오, 아릴설피닐, 알콕시카르보닐, 아릴설포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 아미도설포네이트, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택되거나; 또는 두  $R^1$  기는 함께 3, 4, 5, 6, 또는 7원 방향족 또는 지환족 고리를 완성하는 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성할 수 있으며, 상기 고리는 1개 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있고;

$R^2$ 은 각각이 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되고 수소, 알킬, 알케닐, 아릴, 알카노일, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택된다.

#### 청구항 7

제4항에 있어서, 아닐린이 하기 화학식 III, 화학식 IVa, 및 화학식 IVb로부터 선택된 화학식으로 나타내어지는 구조를 가지는 것인 투명한 도체.

<화학식 III>

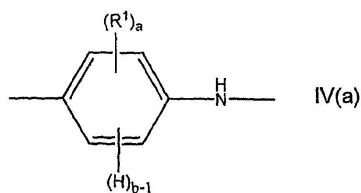


상기 식에서,

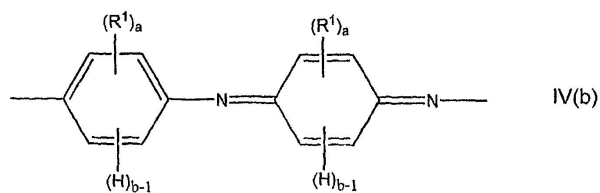
a는 0 또는 1 내지 4의 정수이고;

b는 1 내지 5의 정수이되,  $a + b = 5$ 이고;

$R^1$ 은 각각이 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되고 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬설피닐, 알콕시알킬, 알킬설포닐, 아릴티오, 아릴설피닐, 알콕시카르보닐, 아릴설포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도설포네이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택되거나; 또는 두  $R^1$  기는 함께 3, 4, 5, 6, 또는 7원 방향족 또는 지환족 고리를 완성하는 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성할 수 있으며, 상기 고리는 1개 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있고;



및

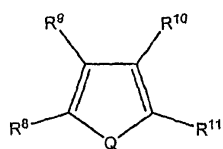


상기 식에서, a, b 및 R<sup>1</sup>은 상기 정의한 바와 같다.

### 청구항 8

제4항에 있어서, 융합된 폴리시클릭 헤테로방향족 화합물이 하기 화학식 V, 및 화학식 Va 내지 Vg로부터 선택된 화학식으로 나타내어지는 구조를 가지는 것인 투명한 도체.

<화학식 V>



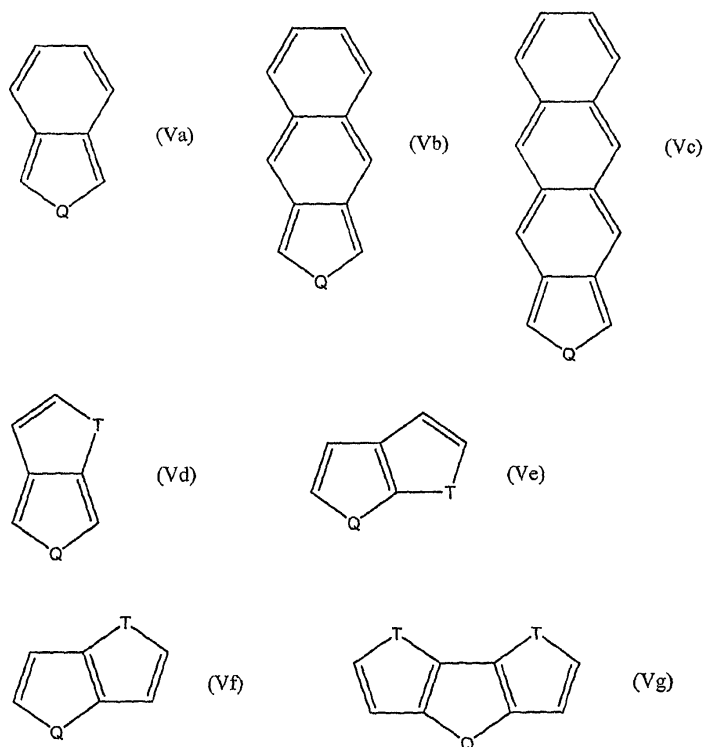
상기 식에서,

Q는 S 또는 NR<sup>6</sup>이고;

R<sup>6</sup>는 수소 또는 알킬이고;

R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, 및 R<sup>11</sup>은 각각이 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되고 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설퍼닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카르보닐, 아릴설퍼닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 니트릴, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도설퍼네이트, 에테르 설퍼네이트, 에스테르 설퍼네이트, 및 우레탄으로부터 선택되고;

R<sup>8</sup>과 R<sup>9</sup>, R<sup>9</sup>와 R<sup>10</sup>, 및 R<sup>10</sup>과 R<sup>11</sup> 중 하나 이상은 함께 5 또는 6원 방향족 고리를 완성하는 알케닐렌 사슬을 형성하며, 상기 고리는 1개 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있고;



상기 식에서,

Q는 S 또는 NH이고;

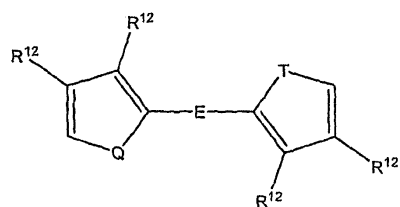
T는 각각이 동일하거나 상이하고 S,  $\text{NR}^6$ , O,  $\text{SiR}_2^6$ , Se, 및  $\text{PR}^6$ 로부터 선택되고;

$\text{R}^6$ 는 수소 또는 알킬이다.

#### 청구항 9

제4항에 있어서, 폴리시클릭 헤테로방향족 화합물이 하기 화학식 VI으로 나타내어지는 구조를 가지는 것인 투명한 도체.

<화학식 VI>



상기 식에서,

Q는 S 또는  $\text{NR}^6$ 이고;

T는 S,  $\text{NR}^6$ , O,  $\text{SiR}_2^6$ , Se, 및  $\text{PR}^6$ 로부터 선택되고;

E는 알케닐렌, 아릴렌, 및 헤테로아릴렌으로부터 선택되고;

$\text{R}^6$ 는 수소 또는 알킬이고;

$\text{R}^{12}$ 는 각각이 동일하거나 상이하고 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설폰닐,

아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카르보닐, 아릴설포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 니트릴, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도설포네이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택되거나; 또는 두  $R^{12}$  기는 함께 3, 4, 5, 6, 또는 7원 방향족 또는 지환족 고리를 완성하는 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성할 수 있으며, 상기 고리는 1개 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있다.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 플루오르화 산 중합체가 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리아라미드, 폴리아크릴아미드, 폴리스티렌, 및 이들의 공중합체로부터 선택된 골격을 가지는 것인 투명한 도체.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 플루오르화 산 중합체 골격이 플루오르화되는 투명한 도체.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, 플루오르화 산 중합체가 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 에테르 설포나이드로부터 선택된 플루오르화 펜던트 기를 가지는 것인 투명한 도체.

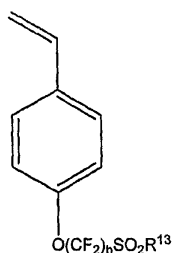
#### 청구항 13

제10항에 있어서, 플루오르화 산 중합체가 스티렌 설포산 또는 설포화 에테르 설포, 트리플루오로스티렌 설포네이트, 설포나이드, 퍼플루오로알킬 설포네이트 에테르, 융합된 폴리시클릭 플루오르화 산, 및 퍼플루오로알킬 설포산 에테르로부터 선택된 1종 이상의 독립적으로 치환되거나 또는 비치환된 단량체를 포함하는 것인 투명한 도체.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 스티렌 설포산 또는 설포화 에테르 설포나이드 하기 화학식 VII로 나타내어지는 구조를 가지는 것인 투명한 도체.

<화학식 VII>



상기 식에서,

b는 1 내지 5의 정수이고,

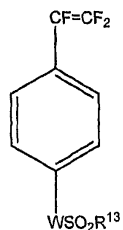
$R^{13}$ 은 OH 또는  $NHR^{14}$ 이고,

$R^{14}$ 는 알킬, 플루오로알킬, 설포닐알킬, 또는 설포닐플루오로알킬이다.

#### 청구항 15

제13항에 있어서, 트리플루오로스티렌 설포네이트가 하기 화학식 VIII로 나타내어지는 구조를 가지는 것인 투명한 도체.

<화학식 VIII>



상기 식에서,

W는  $(CF_2)_q$ ,  $O(CF_2)_q$ ,  $S(CF_2)_q$ ,  $(CF_2)_qO(CF_2)_r$ , 및  $SO_2(CF_2)_q$ 로부터 선택되고,

q 및 r은 독립적으로 1 내지 5의 정수이고,

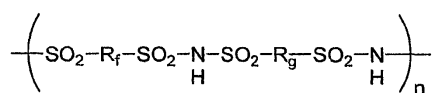
$R^{13}$ 은 OH 또는  $NHR^{14}$ 이고,

$R^{14}$ 는 알킬, 플루오로알킬, 설포닐알킬, 또는 설포닐플루오로알킬이다.

#### 청구항 16

제13항에 있어서, 설포나이드가 하기 화학식 IX로 나타내어지는 구조를 가지는 것인 투명한 도체.

<화학식 IX>



상기 식에서,

$R_f$ 는 플루오르화 알킬렌, 플루오르화 헤테로알킬렌, 플루오르화 아릴렌, 또는 플루오르화 헤테로아릴렌으로부터 선택되고;

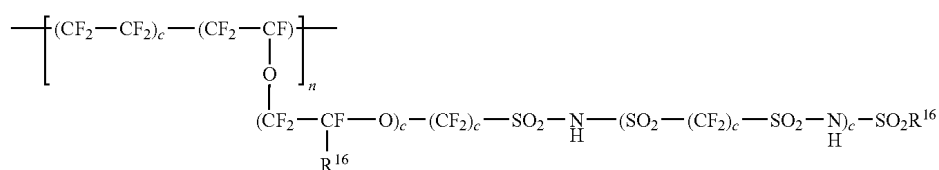
$R_g$ 는 플루오르화 알킬렌, 플루오르화 헤테로알킬렌, 플루오르화 아릴렌, 플루오르화 헤테로아릴렌, 아릴렌, 또는 헤테로아릴렌으로부터 선택되고;

n은 4 이상이다.

#### 청구항 17

제13항에 있어서, 퍼플루오로알킬 설포네이트 에테르가 하기 화학식 XI로 나타내어지는 구조를 가지는 것인 투명한 도체.

<화학식 XI>



상기 식에서,

$R^{16}$ 은 플루오르화 알킬 또는 플루오르화 아릴 기이고;

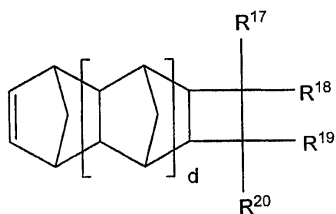
c는 0 또는 1 내지 4의 정수이고;

n은 4 이상이다.

청구항 18

제13항에 있어서, 융합된 폴리시클릭 플루오르화 산이 하기 화학식 XII 및 화학식 XIIa, XIIb, XIIc 및 XIIe로부터 선택된 화학식으로 나타내어지는 구조를 가지는 것인 투명한 도체.

<화학식 XII>



상기 식에서,

d는 0, 1, 또는 2이고;

$R^{17}$  내지  $R^{20}$ 은 독립적으로 H, 할로젠, 1개 내지 10개의 탄소 원자의 알킬 또는 알콕시, Y,  $C(R_f')(R_f')OR^{21}$ ,  $R^4Y$  또는  $OR^4Y$ 이고;

Y는  $COE^2$ ,  $SO_2E^2$ , 또는 설포이미드이고;

$R^{21}$ 은 수소 또는 산 불안정성(acid-labile) 보호 기이고;

$R_f'$ 은 각각이 동일하거나 상이하고 1개 내지 10개의 탄소 원자의 플루오로알킬 기이거나, 또는  $R_f'$  둘 다는 함께  $(CF_2)_e$  (여기서, e는 2 내지 10임)이고;

$R^4$ 는 알킬렌 기이고;

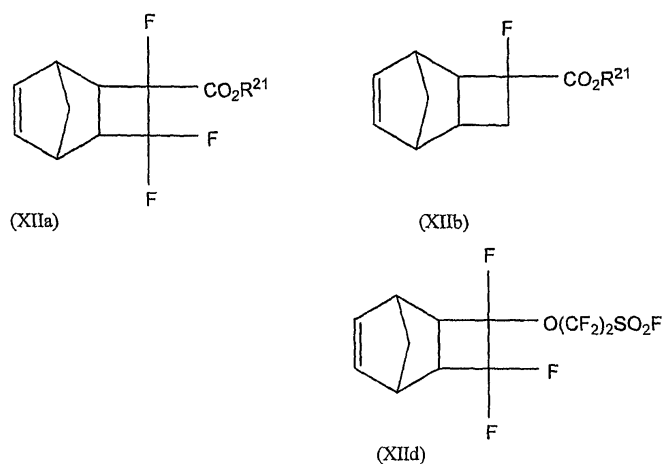
$E^2$ 는 OH, 할로젠, 또는  $OR^5$ 이고;

$R^5$ 는 알킬 기이되;

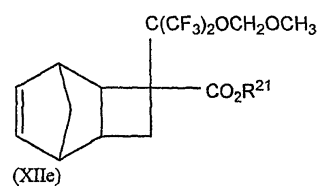
$R^{17}$  내지  $R^{20}$  중 적어도 하나는 Y,  $R^4Y$  또는  $OR^4Y$ 이고,



$R^4$ ,  $R^5$ , 및  $R^{17}$  내지  $R^{20}$ 은 할로젠 또는 에테르 산소로 치환될 수 있고,



및

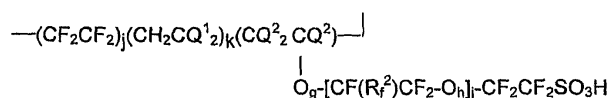


상기 식에서,  $R^{21}$ 은 3차 양이온을 형성하거나 또는 이온으로 재배열될 수 있는 기이다.

#### 청구항 19

제13항에 있어서, 퍼플루오로알킬 설포산 에테르가 하기 화학식 XV로 나타내어지는 구조를 가지는 것인 투명한 도체.

<화학식 XV>



상기 식에서,  $j \geq 0$ ,  $k \geq 0$  및  $4 \leq (j + k) \leq 199$ 이고,  $Q^1$  및  $Q^2$ 는 F 또는 H이고,  $R_f^2$ 는 F 또는 1개 이상의 에테르 산소 원자로 치환되거나, 또는 비치환된 1개 내지 10개의 탄소 원자를 가지는 퍼플루오로알킬 라디칼이고,  $h$ 는 0 또는 1이고,  $i$ 는 0 내지 3이고,  $g$ 는 0 또는 1이다.

#### 청구항 20

제1항에 있어서, 플루오르화 산 중합체가 카르복실산, 설포산, 인산, 및 포스포산 기 및 설포이미드, 및 이들의 조합으로부터 선택된 관능기를 포함하는 중합체 산을 포함하는 것인 투명한 도체.

#### 청구항 21

제20항에 있어서, 관능기가 중합체 골격, 측쇄, 펜던트 기, 또는 이들의 조합 상에 존재하는 것인 투명한 도체.

#### 청구항 22

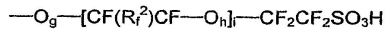
제21항에 있어서, 펜던트 기가 실록산 설포산을 포함하는 것인 투명한 도체.

#### 청구항 23

제21항에 있어서, 펜던트 기가 하기 화학식 XIV 및 하기 화학식 XV로 나타내어지는 구조로부터 선택된 기를 포

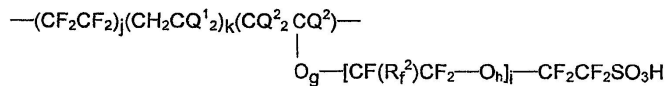
합하는 것인 투명한 도체.

<화학식 XIV>



상기 식에서,  $R_f^2$ 는 F 또는 1개 이상의 에테르 산소 원자로 치환되거나, 또는 비치환된 1개 내지 10개의 탄소 원자를 가지는 퍼플루오로알킬 라디칼이고, h는 0 또는 1이고, i는 0 내지 3이고, g는 0 또는 1이고;

<화학식 XV>



상기 식에서,  $j \geq 0$ ,  $k \geq 0$  및  $4 \leq (j + k) \leq 199$ 이고,  $Q^1$  및  $Q^2$ 는 F 또는 H이고,  $R_f^2$ 는 F 또는 1개 이상의 에테르 산소 원자로 치환되거나, 또는 비치환된 1개 내지 10개의 탄소 원자를 가지는 퍼플루오로알킬 라디칼이고, h는 0 또는 1이고, i는 0 내지 3이고, g는 0 또는 1이다.

#### 청구항 24

제20항에 있어서, 플루오르화 산 중합체가 콜로이드 형성성 중합체 산인 투명한 도체.

#### 청구항 25

제24항에 있어서, 플루오르화 산 중합체가 FSA 중합체를 포함하는 것인 투명한 도체.

#### 청구항 26

제1항에 있어서, 알케닐, 알키닐, 아릴렌 및 헤테로아릴렌으로부터 선택된 1종 이상의 독립적으로 치환되거나 또는 비치환된 단량체를 포함하는 제2 중합체를 더 포함하는 투명한 도체.

#### 청구항 27

제26항에 있어서, 독립적으로 치환되거나 또는 비치환된 단량체가 플루오렌, 옥사디아졸, 티아디아졸, 벤조티아디아졸, 페닐렌비닐렌, 페닐렌에티닐렌, 피리딘, 디아진, 및 트리아진으로부터 선택되는 것인 투명한 도체.

#### 청구항 28

삭제

#### 청구항 29

제1항에 있어서, 도핑된 반전도성 중합체가 중합체 설포산을 포함하는 것인 투명한 도체.

#### 청구항 30

제1항의 투명한 도체를 포함하는 전자 장치.

### 명세서

[0001] <관련된 미국 출원>

[0002] 본 출원은 2005년 6월 28일자로 출원된 미국 가출원 제60/694793호에 대한 우선권을 주장한다.

### 기술분야

[0003] 본원은 일반적으로 전자 장치에서 사용하기 위한 4.7eV 초과인 일 함수를 가지는 투명한 도체에 관한 것이다.

## 배경 기술

- [0004] 유기 전자 장치는 활성층을 포함하는 제품의 범주를 정의한다. 이러한 장치는 전기적 에너지를 방사선으로 전환하거나, 전자적인 과정을 통해 신호를 감지하거나, 방사선을 전기적 에너지로 전환하거나, 하나 이상의 유기 반도체 층을 포함한다.
- [0005] 유기 발광 다이오드 (OLED)는 전기 발광할 수 있는 유기 층을 포함하는 유기 전자 장치이다. 전도성 중합체 합 유 OLED는 추가의 임의적인 층, 물질 또는 조성물을 포함할 수 있는 하기 구성을 가질 수 있다.
- [0006] 애노드/완충 층/EL 물질/캐소드
- [0007] 애노드는 전형적으로 정공을 전계발광 ("EL") 물질로 주입할 수 있는 능력을 가지는 임의의 물질, 예를 들어, 인듐/주석 산화물 (ITO)이다. 애노드는 임의로는 유리 또는 플라스틱 기판상에 지지된다. 완충 층은 전형적으로 전기 전도성 중합체이고 애노드에서 EL 물질 층으로의 정공의 주입을 용이하게 한다. EL 물질은 형광 화합물, 형광 및 인광 금속 착물, 공액 중합체, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 캐소드는 전형적으로 전자를 EL 물질에 주입할 수 있는 능력을 가지는 임의의 물질 (예를 들어, Ca 또는 Ba)이다. 애노드 또는 캐소드 중 적어도 하나는 광 방출을 허용하도록 투명하거나 반투명하다.
- [0008] ITO는 종종 투명한 애노드로서 사용된다. 그러나, ITO의 일 함수는 상대적으로 낮고, 전형적으로 4.6 eV의 범위이다. 상기 낮은 일 함수는 정공의 EL 물질로의 보다 덜 효율적인 주입을 야기한다. 일부 경우, ITO의 일 함수는 표면 처리에 의하여 개선할 (즉, 상승시킬) 수 있다. 그러나, 이들 처리는 때때로 안정하지 않거나 장치 수명을 감소시킨다.
- [0009] 전도성 탄소 나노튜브 ("CNT") 분산액을 사용하여 투명한 전도성 필름을 형성할 수 있다는 것은 공지되어 있다. 상기 필름의 전도성은 약  $6 \times 10^3$  S/cm이고 (문헌 [Science, p1273 - 1276, vol 305, Aug. 27, 2004]), 이는 기판상에 증착시킨 인듐/주석 산화물의 전도성과 유사하다. CNT 필름이 투명한 애노드로서의 ITO를 대체할 수 있다는 것은 명백하다. 그러나, CNT의 일 함수는 ITO의 일 함수와 동일한 범위이고 OLED 적용을 위한 광 방출 층에 정공을 주입하기에 충분히 높지 않다.
- [0010] 따라서, 투명한 애노드를 형성하기 위한 개선된 물질이 지속적으로 필요하다.
- [0011] <개요>
- [0012] 본 발명은 전도성 나노입자 및 (a) 플루오르화 산 중합체 및 (b) 플루오르화 산 중합체로 도핑된 반전도성 중합체 중 적어도 하나를 포함하는 투명한 도체를 제공한다.
- [0013] 또 다른 실시양태에서, 투명한 도체를 포함하는 전자 장치를 제공한다.
- [0014] 상기 일반적 설명 및 하기 상세한 설명은 예시적 및 설명적이고 본원 및 첨부된 청구범위에 대해 제한적이지 않다.

## 발명의 상세한 설명

- [0019] 본 발명은 전도성 나노입자 및 (a) 플루오르화 산 중합체 및 (b) 플루오르화 산 중합체로 도핑된 반전도성 중합체 중 적어도 하나를 포함하는, 일 함수가 4.7 eV 초과인 투명한 도체를 제공한다. 일 함수는 전자를 물질로부터 진공 수준으로 제거하는데 요구되는 에너지로 정의된다. 이는 전형적으로 자외선 광방출 분광기에 의해 측정한다. 이는 또한 켈빈(Kelvin) 프로브 기술에 의해 얻을 수 있다.
- [0020] 많은 양태 및 실시양태는 본원에 기재되어 있고 예시적이고 제한적이지 않다. 본 명세서를 읽은 후, 당업자는 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 다른 양태 및 실시양태가 가능하다는 것을 인지할 것이다.
- [0021] 본원에서 사용되는 "투명한"이라는 용어는 가시광선 범위 내의 50% 이상의 입사광을 투과시키는 물질을 나타낸다. "전도성 나노입자"라는 용어는 하나 이상의 치수가 100 nm 미만이고, 필름으로 형성될 경우, 전도성이 1 S/cm 초과인 물질을 나타낸다. 입자는 원형, 직사각형, 다각형, 피브릴, 및 불규칙한 모양을 포함한 임의의 모양을 가질 수 있음은 물론이다. "플루오르화 산 중합체"라는 용어는 적어도 일부의 수소가 불소로 대체된 산성기를 가지는 중합체를 나타낸다. 상기 플루오르화는 중합체 골격에 대해, 골격에 부착된 측쇄, 펜던트 기, 또는 이들의 조합에 대해 일어날 수 있다. "산성 기"라는 용어는 이온화되어 염기에 수소 이온을 주어 염을 형성할 수 있는 기를 나타낸다. 본원에서 사용되는 "반전도성 중합체"라는 용어는 카본 블랙 또는 전도성 금속 입

자의 첨가 없이 본질적으로 또는 본래 전기 전도성일 수 있는 임의의 중합체 또는 올리고머를 나타낸다. "중합체"라는 용어는 단일중합체 및 공중합체를 포괄한다. 공중합체는 상이한 구조를 가지는 단량체 또는 치환기가 상이한, 동일한 구조의 단량체로 형성할 수 있다. "도핑된"이라는 용어는 반전도성 중합체가 중합체 산으로부터 유도된 중합체 반대이온을 가져 전도성 중합체에 대한 전하를 상쇄시킴을 의미하고자 하는 것이다.

[0022] 1. 전도성 나노입자

[0023] 일 실시양태에서, 전도성 나노입자는 전도성이 10 S/cm 초과인 필름을 형성한다. 일 실시양태에서, 전도성은 20 S/cm 초과이다. 일 실시양태에서, 전도성 나노입자는 하나 이상의 치수가 50 nm 미만이다. 일 실시양태에서, 전도성 나노입자는 하나 이상의 치수가 30 nm 미만이다.

[0024] 전도성 나노입자의 일부 예시적인 유형은 탄소 나노튜브 및 나노섬유, 금속 나노입자, 및 금속 나노섬유를 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다.

[0025] 탄소 나노튜브는 벽이 6개의 탄소 원자의 기에 의해 형성된 육각형 다면체를 포함하고 종종 말단에서 캡핑되는 연장된 풀러렌이다. 풀러렌은 다이아몬드 및 흑연 이후 탄소의 제3 형태를 구성하는 원자의 6각형 및 5각형 기로 구성된 다양한 케이지형(cagelike) 중공(hollow) 분자 중 임의의 것이다. 현재, 단일 및 다중 벽 탄소 나노튜브의 합성을 위한 3가지 주요 접근법이 존재한다. 이들은 흑연 막대의 전기적 아크 방전 (문헌 [Journet et al. Nature 388: 756 (1997)]), 탄소의 레이저 절제 (문헌 [Thess et al. Science 273: 483 (1996)]), 및 탄화수소의 화학적 증착 (문헌 [Ivanov et al. Chem. Phys. Lett 223: 329 (1994)]; [Li et al. Science 274: 1701 (1996)])을 포함한다. 탄소 나노튜브는 직경은 단지 수 나노미터일 수 있지만, 길이는 밀리미터여서, 길이-대-폭 종횡비는 극단적으로 높다. 탄소 나노튜브는 또한 탄소 나노튜브의 나노-매트(nano-mat)를 포함한다. 탄소 나노튜브 및 다양한 용매 중 탄소 나노튜브의 분산액은 시중에서 입수가능하다.

[0026] 탄소 나노섬유는 모양 및 직경에서 탄소 나노튜브와 유사하지만, 탄소 나노튜브는 중공 튜브의 형태인 반면, 탄소 나노섬유는 비중공 섬유 형태의 탄소 복합체를 포함한다. 탄소 나노섬유는 탄소 나노튜브의 합성 방법과 유사한 방법을 사용하여 형성할 수 있다.

[0027] 금속 나노입자 및 나노섬유는 은, 니켈, 금, 구리, 백금, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는 임의의 전도성 금속으로부터 제조할 수 있다. 금속 나노입자는 시중에서 입수가능하다. 당업자에게 널리 공지된 다수의 상이한 접근법을 통한 나노섬유의 형성이 가능하다.

[0028] 일 실시양태에서, 전도성 나노입자는 수성 분산액의 형태이다. 일 실시양태에서, 수성 분산액은 음이온성, 양이온성, 또는 비이온성 계면활성제일 수 있는 계면활성제를 추가로 포함한다.

[0029] 일 실시양태에서, 전도성 나노입자는 비수성 분산액의 형태이다.

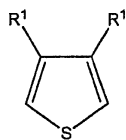
[0030] 2. 반전도성 중합체

[0031] 플루오르화 산 중합체로 도핑된 임의의 반전도성 중합체를 신규한 조성물에서 사용할 수 있다. 일 실시양태에서, 도핑된 반전도성 중합체는 전도성이  $10^{-7}$  S/cm 이상인 필름을 형성할 것이다. 신규한 조성물에 적합한 반전도성 중합체는 단일중합체일 수 있거나, 또는 이들은 2종 이상의 각각의 단량체의 공중합체일 수 있다. 전도성 중합체를 형성하는 단량체는 "전구 단량체"로 언급한다. 공중합체는 1종 초과 전구 단량체를 가질 것이다.

[0032] 일 실시양태에서, 반전도성 중합체는 티오펜, 피롤, 아닐린, 및 폴리시클릭 방향족 화합물로부터 선택된 1종 이상의 전구 단량체로부터 제조된다. 이들 단량체로 제조한 중합체는 본원에서 각각 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린, 및 폴리시클릭 방향족 중합체로 언급된다. "폴리시클릭 방향족 화합물"이라는 용어는 하나 이상의 방향족 고리를 가지는 화합물을 나타낸다. 상기 고리는 하나 이상의 결합에 의해 연결될 수 있거나, 또는 이들은 함께 융합될 수 있다. "방향족 고리"라는 용어는 헤테로방향족 고리를 포함하고자 하는 것이다. "폴리시클릭 헤테로방향족" 화합물은 하나 이상의 헤테로방향족 고리를 가진다.

[0033] 일 실시양태에서, 반전도성 중합체 형성에 사용될 수 있는 티오펜 단량체는 하기 화학식 I을 포함한다.

# 화학식 I



[0034]

[0035]

상기 식에서,

[0036]

R<sup>1</sup>은 각각이 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되고 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설포닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카르보닐, 아릴설포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도설포네이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택되거나; 또는 두 R<sup>1</sup> 기는 함께 3, 4, 5, 6, 또는 7원 방향족 또는 지환족 고리를 완성하는 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성할 수 있으며, 상기 고리는 임의로는 1개 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있다.

[0037]

본원에서 사용되는 "알킬"이라는 용어는 지방족 탄화수소로부터 유도된 기를 나타내고 비치환 또는 치환될 수 있는 선형, 분지형 및 환형 기를 포함한다. "헥테로알킬"이라는 용어는 알킬 기 내의 1개 이상의 탄소 원자가 또 다른 원자, 예컨대 질소, 산소, 황 등으로 대체된 알킬 기를 의미하고자 하는 것이다. "알킬렌"이라는 용어는 2개의 부착점을 가지는 알킬 기를 나타낸다.

[0038]

본원에서 사용되는 "알케닐"이라는 용어는 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 가지는 지방족 탄화수소로부터 유도된 기를 나타내고, 비치환 또는 치환될 수 있는 선형, 분지형 및 환형 기를 포함한다. "헥테로알케닐"이라는 용어는 알케닐 기 내의 1개 이상의 탄소 원자가 또 다른 원자, 예컨대 질소, 산소, 황 등으로 대체된 알케닐 기를 의미하기 위한 것이다. "알케닐렌"이라는 용어는 2개의 부착점을 가지는 알케닐 기를 나타낸다.

[0039]

본원에서 사용되는 치환기 기에 대한 하기 용어는 하기 주어진 화학식을 나타낸다.

[0040]

"알콜"  $-R^3-OH$

[0041]

"아미도"  $-R^3-C(O)N(R^6)R^6$

[0042]

"아미도설포네이트"  $-R^3-C(O)N(R^6)R^4-SO_3Z$

[0043]

"벤질"  $-CH_2-C_6H_5$

[0044]

"카르복실레이트"  $-R^3-C(O)O-Z$  또는  $-R^3-O-C(O)-Z$

[0045]

"에테르"  $-R^3-(O-R^5)_p-O-R^5$

[0046]

"에테르 카르복실레이트"  $-R^3-O-R^4-C(O)O-Z$  또는  $-R^3-O-R^4-O-C(O)-Z$

[0047]

"에테르 설포네이트"  $-R^3-O-R^4-SO_3Z$

[0048]

"에스테르 설포네이트"  $-R^3-O-C(O)-R^4-SO_3Z$

[0049]

"설펜아미드"  $-R^3-SO_2-NH-SO_2-R^5$

[0050]

"우레탄"  $-R^3-O-C(O)-N(R^6)_2$

[0051]

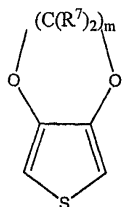
상기 식에서, 모든 "R" 기는 각각이 동일하거나 상이하고:

[0052]

R<sup>3</sup>는 단일 결합 또는 알킬렌 기이고,

- [0053]  $R^4$ 는 알킬렌 기이고,
- [0054]  $R^5$ 는 알킬 기이고,
- [0055]  $R^6$ 는 수소 또는 알킬 기이고,
- [0056]  $p$ 는 0 또는 1 내지 20의 정수이고,
- [0057]  $Z$ 는 H, 알칼리 금속, 알칼리 토금속,  $N(R^5)_4$  또는  $R^5$ 이다.
- [0058] 임의의 상기 기는 추가로 비치환되거나 치환될 수 있고, 임의의 기는 퍼플루오르화 기를 포함한, 1개 이상의 수소를 대체하는 F를 가질 수 있다. 일 실시양태에서, 알킬 및 알케닐렌 기는 1개 내지 20개의 탄소 원자를 가진다.
- [0059] 일 실시양태에서, 티오펜 단량체 내의 두  $R^1$ 은 함께  $-O-(CHY)_m-O-$ 를 형성하며, 상기 식에서,  $m$ 은 2 또는 3이고,  $Y$ 는 각각이 동일하거나 상이하고, 수소, 할로겐, 알킬, 알콜, 아미도설포네이트, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택되며,  $Y$  기는 부분적으로 또는 완전히 플루오르화될 수 있다. 일 실시양태에서, 모든  $Y$ 는 수소이다. 일 실시양태에서, 폴리티오펜은 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)이다. 일 실시양태에서, 적어도 하나의  $Y$  기는 수소가 아니다. 일 실시양태에서, 적어도 하나의  $Y$  기는 1개 이상의 수소를 대체하는 F를 가지는 치환기이다. 일 실시양태에서, 적어도 하나의  $Y$  기는 퍼플루오르화된다.
- [0060] 일 실시양태에서, 티오펜 단량체는 하기 화학식 Ia를 가진다.

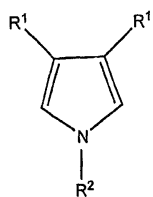
### 화학식 Ia



- [0061]
- [0062] 상기 식에서,
- [0063]  $R^7$ 은 각각이 동일하거나 상이하고 수소, 알킬, 헤테로알킬, 알케닐, 헤테로알케닐, 알콜, 아미도설포네이트, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택되며, 적어도 하나의  $R^7$ 은 수소가 아니고,
- [0064]  $m$ 은 2 또는 3이다.
- [0065] 화학식 Ia의 일 실시양태에서,  $m$ 은 2이고, 하나의  $R^7$ 은 5개 초과인 탄소 원자의 알킬 기이고, 다른 모든  $R^7$ 은 수소이다. 화학식 Ia의 일 실시양태에서, 적어도 하나의  $R^7$  기는 플루오르화된다. 일 실시양태에서, 적어도 하나의  $R^7$  기는 하나 이상의 불소 치환기를 가진다. 일 실시양태에서,  $R^7$  기는 완전히 플루오르화된다.
- [0066] 화학식 Ia의 일 실시양태에서, 티오펜 상에 융합된 지환족 고리 상의  $R^7$  치환기는 물 중 단량체의 개선된 용해도를 제공하고 플루오르화 산 중합체의 존재하에서 중합을 용이하게 한다.
- [0067] 화학식 Ia의 일 실시양태에서,  $m$ 은 2이고, 하나의  $R^7$ 은 설포산-프로필렌-에테르-메틸렌이고 다른 모든  $R^7$ 은 수소이다. 일 실시양태에서,  $m$ 은 2이고, 하나의  $R^7$ 은 프로필-에테르-에틸렌이고 다른 모든  $R^7$ 은 수소이다. 일 실시양태에서,  $m$ 은 2이고, 하나의  $R^7$ 은 메톡시이고 다른 모든  $R^7$ 은 수소이다. 일 실시양태에서, 하나의  $R^7$ 은 설포산 디플루오로메틸렌 에스테르 메틸렌 ( $-CH_2-O-C(O)-CF_2-SO_3H$ )이고, 다른 모든  $R^7$ 은 수소이다.

[0068] 일 실시양태에서, 반전도성 중합체 형성에 사용될 수 있는 피롤 단량체는 하기 화학식 II를 포함한다.

## 화학식 II



[0069]

[0070] 상기 화학식 II에서,

[0071]  $R^1$ 은 각각이 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되고 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설포닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카르보닐, 아릴설포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로겐, 니트로, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 아미도설포네이트, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택되거나; 또는 두  $R^1$  기는 함께 3, 4, 5, 6, 또는 7원 방향족 또는 지환족 고리를 완성하는 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성할 수 있으며, 상기 고리는 임의로는 1개 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있고;

[0072]  $R^2$ 는 각각이 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되고 수소, 알킬, 알케닐, 아릴, 알카노일, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택된다.

[0073] 일 실시양태에서,  $R^1$ 은 각각이 동일하거나 상이하고 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 시클로알킬, 시클로알케닐, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 아미도설포네이트, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 우레탄, 에폭시, 실란, 실록산, 및 설포산, 카르복실산, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 또는 실록산 잔기 중 하나 이상으로 치환된 알킬로부터 독립적으로 선택된다.

[0074] 일 실시양태에서,  $R^2$ 는 수소, 알킬, 및 설포산, 카르복실산, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 또는 실록산 잔기 중 하나 이상으로 치환된 알킬로부터 선택된다.

[0075] 일 실시양태에서, 피롤 단량체는 비치환되고,  $R^1$  및  $R^2$  모두는 수소이다.

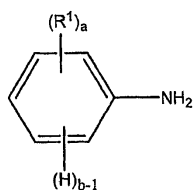
[0076] 일 실시양태에서, 두  $R^1$ 은 함께 알킬, 헥테로알킬, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택된 기로 추가로 치환되는 6 또는 7원 지환족 고리를 형성한다. 이들 기는 단량체 및 생성되는 중합체의 용해도를 개선할 수 있다. 일 실시양태에서, 두  $R^1$ 은 함께 알킬 기로 추가로 치환되는 6 또는 7원 지환족 고리를 형성한다. 일 실시양태에서, 두  $R^1$ 은 함께 1개 이상의 탄소 원자를 가지는 알킬 기로 추가로 치환되는 6 또는 7원 지환족 고리를 형성한다.

[0077] 일 실시양태에서, 두  $R^1$ 은 함께  $-O-(CHY)_m-O-$ 를 형성하며, 상기 식에서,  $m$ 은 2 또는 3이고,  $Y$ 는 각각이 동일하거나 상이하고 수소, 알킬, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 아미도설포네이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택된다. 일 실시양태에서, 적어도 하나의  $Y$  기는 수소가 아니다. 일 실시양태에서, 적어도 하나의  $Y$  기는 1개 이상의 수소를 대체하는 F를 가지는 치환기이다. 일 실시양태에서, 적어도 하나의  $Y$  기는 퍼플루오르화된다.

[0078] 일 실시양태에서, 반전도성 중합체 형성에 사용될 수 있는 아닐린 단량체는 하기 화학식 III을 포함한다.



### 화학식 III



[0079]

[0080]

상기 식에서,

[0081]

a는 0 또는 1 내지 4의 정수이고;

[0082]

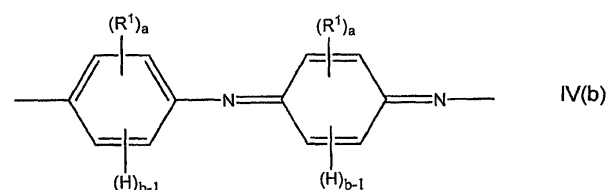
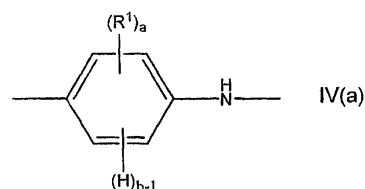
b는 1 내지 5의 정수이되,  $a + b = 5$ 이고;

[0083]

$R^1$ 은 각각이 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되고 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설포닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카르보닐, 아릴설포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도설포네이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택되거나; 두  $R^1$  기는 함께 3, 4, 5, 6, 또는 7원 방향족 또는 지환족 고리를 완성하는 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성할 수 있으며, 상기 고리는 임의로는 1개 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있다.

[0084]

중합될 경우, 아닐린 단량체 단위는 하기 나타내어진 화학식 IVa 또는 화학식 IVb, 또는 두 화학식의 조합을 가질 수 있다.



[0085]

[0086]

상기 식에서, a, b 및  $R^1$ 은 상기 정의된 바와 같다.

[0087]

일 실시양태에서, 아닐린 단량체는 비치환되고, a는 0이다.

[0088]

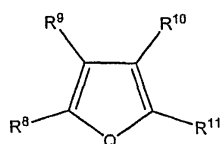
일 실시양태에서, a는 0이 아니고, 적어도 하나의  $R^1$ 은 플루오르화된다. 일 실시양태에서, 적어도 하나의  $R^1$ 은 퍼플루오르화된다.

[0089]

일 실시양태에서, 반전도성 중합체 형성에 사용될 수 있는 융합된 폴리시클릭 헤테로방향족 단량체는 적어도 하나가 헤테로방향족인, 둘 이상의 융합된 방향족 고리를 가진다. 일 실시양태에서, 융합된 폴리시클릭 헤테로방향족 단량체는 하기 화학식 V를 가진다.



# 화학식 V



[0090]

[0091]

상기 식에서,

[0092]

Q는 S 또는  $\text{NR}^6$ 이고;

[0093]

$\text{R}^6$ 은 수소 또는 알킬이고;

[0094]

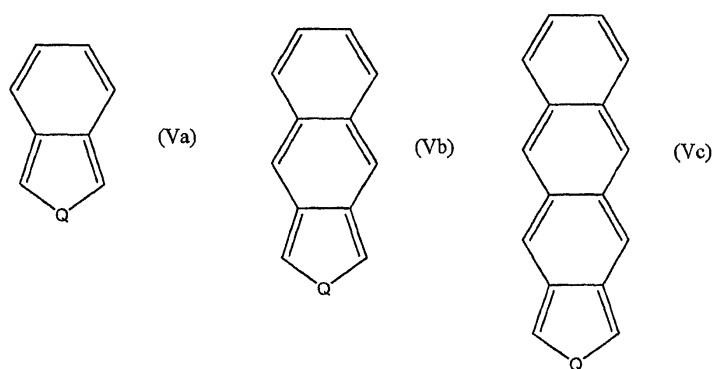
$\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ , 및  $\text{R}^{11}$ 은 각각이 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택되고 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬설퍼닐, 알콕시알킬, 알킬설퍼닐, 아릴티오, 아릴설퍼닐, 알콕시카르보닐, 아릴설퍼닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도설퍼네이트, 에테르 설퍼네이트, 에스테르 설퍼네이트, 및 우레탄으로부터 선택되고;

[0095]

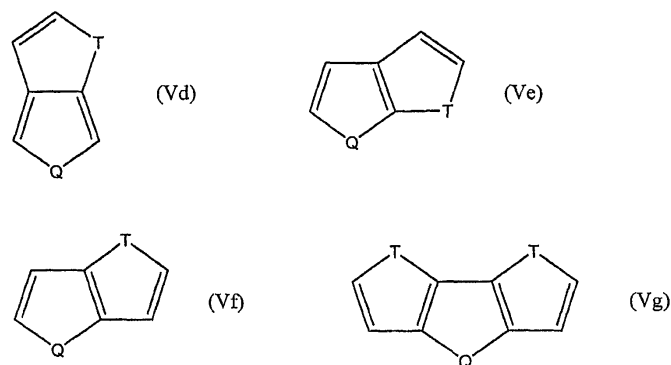
$\text{R}^8$ 과  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^9$ 와  $\text{R}^{10}$ , 및  $\text{R}^{10}$ 과  $\text{R}^{11}$  중 하나 이상은 함께 5 또는 6원 방향족 고리를 완성하는 알케닐렌 사슬을 형성하며, 상기 고리는 임의로는 1개 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있다.

[0096]

일 실시양태에서, 융합된 폴리시클릭 헤테로방향족 단량체는 하기 화학식 Va, Vb, Vc, Vd, Ve, Vf, 및 Vg를 가진다.



[0097]



[0098]

[0099]

상기 식에서,

[0100]

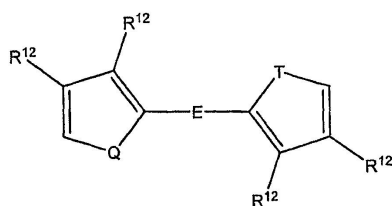
Q는 S 또는 NH이고;

[0101]

T는 각각이 동일하거나 상이하고 S,  $\text{NR}^6$ , O,  $\text{SiR}_2^6$ , Se, 및  $\text{PR}^6$ 로부터 선택되고;

- [0102]  $R^6$ 는 수소 또는 알킬이다.
- [0103] 융합된 폴리시클릭 헤테로방향족 단량체는 알킬, 헤테로알킬, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택된 기로 치환될 수 있다. 일 실시양태에서, 상기 치환기는 플루오르화된다. 일 실시양태에서, 상기 치환기는 완전히 플루오르화된다.
- [0104] 일 실시양태에서, 융합된 폴리시클릭 헤테로방향족 단량체는 티에노(티오펜)이다. 이러한 화합물은, 예를 들어, 문헌 [Macromolecules, 34, 5746-5747 (2001)]; 및 [Macromolecules, 35, 7281-7286 (2002)]에 논의되어 있다. 일 실시양태에서, 티에노(티오펜)은 티에노(2,3-b)티오펜, 티에노(3,2-b)티오펜, 및 티에노(3,4-b)티오펜으로부터 선택된다. 일 실시양태에서, 티에노(티오펜) 단량체는 알킬, 헤테로알킬, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택된 하나 이상의 기로 치환된다. 일 실시양태에서, 상기 치환기는 플루오르화된다. 일 실시양태에서, 상기 치환기는 완전히 플루오르화된다.
- [0105] 일 실시양태에서, 신규한 조성물에서 공중합체 형성에 사용될 수 있는 폴리시클릭 헤테로방향족 단량체는 하기 화학식 VI을 포함한다.

### 화학식 VI



- [0106]
- [0107] 상기 식에서,
- [0108] Q는 S 또는  $NR^6$ 이고;
- [0109] T는 S,  $NR^6$ , O,  $SiR^6_2$ , Se, 및  $PR^6$ 로부터 선택되고;
- [0110] E는 알케닐렌, 아릴렌, 및 헤테로아릴렌으로부터 선택되고;
- [0111]  $R^6$ 는 수소 또는 알킬이고;
- [0112]  $R^{12}$ 는 각각이 동일하거나 상이하고 수소, 알킬, 알케닐, 알콕시, 알카노일, 알킬티오, 아릴옥시, 알킬티오알킬, 알킬아릴, 아릴알킬, 아미노, 알킬아미노, 디알킬아미노, 아릴, 알킬설피닐, 알콕시알킬, 알킬설포닐, 아릴티오, 아릴설피닐, 알콕시카르보닐, 아릴설포닐, 아크릴산, 인산, 포스폰산, 할로젠, 니트로, 니트릴, 시아노, 히드록실, 에폭시, 실란, 실록산, 알콜, 벤질, 카르복실레이트, 에테르, 에테르 카르복실레이트, 아미도설포네이트, 에테르 설포네이트, 에스테르 설포네이트, 및 우레탄으로부터 선택되거나; 또는 두  $R^{12}$  기는 함께 3, 4, 5, 6, 또는 7원 방향족 또는 지환족 고리를 완성하는 알킬렌 또는 알케닐렌 사슬을 형성할 수 있으며, 상기 고리는 임의로는 1개 이상의 2가 질소, 황 또는 산소 원자를 포함할 수 있다.
- [0113] 일 실시양태에서, 반전도성 중합체는 전구 단량체와 1종 이상의 제2 단량체의 공중합체이다. 공중합체의 목적하는 특성에 악영향을 미치지 않는 한, 임의의 유형의 제2 단량체를 사용할 수 있다. 일 실시양태에서, 제2 단량체는 단량체 단위의 총 수를 기준으로 공중합체의 50% 이하를 구성한다. 일 실시양태에서, 제2 단량체는 단량체 단위의 총 수를 기준으로 30% 이하를 구성한다. 일 실시양태에서, 제2 단량체는 단량체 단위의 총 수를 기준으로 10% 이하를 구성한다.
- [0114] 제2 전구 단량체의 예시적인 유형은 알케닐, 알킬닐, 아릴렌, 및 헤테로아릴렌을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 제2 단량체의 예는 플루오렌, 옥사디아졸, 티아디아졸, 벤조티아디아졸, 페닐렌비닐렌, 페닐렌에티닐렌, 피리딘, 디아진, 및 트리아진을 포함하지만, 이로 제한되지는 않고, 이들 모두는 추가로 치환될 수 있다.
- [0115] 일 실시양태에서, 공중합체는 먼저 구조 A-B-C (식 중 A 및 C는 동일하거나 상이할 수 있는 제1 전구 단량체를 나타내고, B는 제2 전구 단량체를 나타냄)를 가지는 중간 전구 단량체를 형성하여 제조한다. A-B-C 중간 전구

단량체는 표준 합성 유기 기술, 예컨대 야마모토(Yamamoto), 스틸레(Stille), 그리나드(Grignard) 상호교환, 스즈키(Suzuki) 및 네기시(Negishi) 커플링을 사용하여 제조할 수 있다. 이어서 공중합체를 중간 전구 단량체 단독, 또는 1종 이상의 추가 전구 단량체와의 산화 중합에 의해 형성한다.

[0116] 일 실시양태에서, 반전도성 중합체는 2종 이상의 전구 단량체의 공중합체이다. 일 실시양태에서, 제1 전구 단량체는 티오펜, 피롤, 아닐린, 및 폴리시클릭 방향족 화합물로부터 선택된다.

### [0117] 3. 플루오르화 산 중합체

[0118] 플루오르화 산 중합체 (이하 "FAP"로 언급함)는 플루오르화되고 산성 기를 가지는 임의의 중합체일 수 있다. 본원에서 사용되는 "플루오르화"라는 용어는 탄소에 결합된 1개 이상의 수소가 불소로 대체되는 것을 의미한다. 상기 용어는 부분적으로 및 완전히 플루오르화된 물질을 포함한다. 일 실시양태에서, 플루오르화 산 중합체는 고도로 플루오르화된다. "고도로 플루오르화된"이라는 용어는 탄소에 결합된 이용가능한 수소 중 50% 이상이 불소로 대체되는 것을 의미한다. "산성 기"라는 용어는 이온화되어 브뢴스테드 염기에 수소 이온을 주어 염을 형성할 수 있는 기를 나타낸다. 산성 기는 이온성 양성자를 공급한다. 일 실시양태에서, 산성 기의 pKa는 3 미만이다. 일 실시양태에서, 산성 기의 pKa는 0 미만이다. 일 실시양태에서, 산성 기의 pKa는 -5 미만이다. 산성 기는 중합체 골격에 직접 부착될 수 있거나, 또는 중합체 골격 상의 측쇄 또는 펜던트 기에 부착될 수 있다. 산성 기의 예는 카르복실산 기, 설펜산 기, 설펜이미드 기, 인산 기, 포스포산 기, 및 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 산성 기는 모두 동일할 수 있거나, 또는 중합체는 1종 초과 산성 기를 가질 수 있다.

[0119] 일 실시양태에서, FAP는 유기 용매 습윤성 ("습윤성 FAP")이다. "유기 용매 습윤성"이라는 용어는 필름으로 형성될 경우 유기 용매에 의해 습윤성인 물질을 나타낸다. 상기 용어는 또한 필름 형성성일 뿐만 아니라, 반전도성 중합체에 도핑될 경우 습윤성인 필름을 형성할 것인 중합체 산을 포함한다. 일 실시양태에서, 유기 용매 습윤성 물질은 40° 미만의 접촉각으로 페닐헥산에 의해 습윤성인 필름을 형성한다.

[0120] 일 실시양태에서, FAP는 유기 용매 비습윤성 ("비습윤성 FAP")이다. "유기 용매 비습윤성"이라는 용어는 필름으로 형성될 경우, 유기 용매에 의해 습윤성이 아닌 물질을 나타낸다. 상기 용어는 또한 필름 형성성일 뿐만 아니라, 반전도성 중합체에 도핑될 경우 비습윤성인 필름을 형성할 것인 중합체 산을 포함한다. 일 실시양태에서, 유기 용매 비습윤성 물질은 페닐헥산에 대해 40° 초과 접촉각을 가지는 필름을 형성한다.

[0121] 본원에서 사용되는 "접촉각"이라는 용어는 도 1에 나타난 각도  $\Phi$ 를 의미하고자 하는 것이다. 액체 매질의 액적의 경우, 각도  $\Phi$ 는 표면의 평면과 표면에 대한 액적의 외부 테두리로부터의 선의 교차점에 의해 정의된다. 또한, 각도  $\Phi$ 는 적용 후 액적이 표면상의 평형 위치에 도달한 후에, 즉 "정적 접촉각"을 측정한다. 유기 용매 습윤성 플루오르화 중합체 산의 필름이 표면 역할을 한다. 일 실시양태에서, 접촉각은 35° 이하이다. 일 실시양태에서, 접촉각은 30° 이하이다. 접촉각을 측정하기 위한 방법은 널리 공지되어 있다.

[0122] 일 실시양태에서, FAP는 수용성이다. 일 실시양태에서, FAP는 물 중 분산성이다. 일 실시양태에서, FAP는 물 중 콜로이드 분산액을 형성한다.

[0123] 일 실시양태에서, 중합체 골격은 플루오르화된다. 적합한 중합체 골격의 예는 폴리올레핀, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리아라미드, 폴리아크릴아미드, 폴리스티렌, 및 이들의 공중합체를 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 일 실시양태에서, 중합체 골격은 고도로 플루오르화된다. 일 실시양태에서, 중합체 골격은 완전히 플루오르화된다.

[0124] 일 실시양태에서, 산성 기는 설펜산 기 및 설펜이미드 기로부터 선택된다. 일 실시양태에서, 산성 기는 플루오르화 측쇄 상에 있다. 일 실시양태에서, 플루오르화 측쇄는 알킬 기, 알콕시 기, 아미도 기, 에테르 기, 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

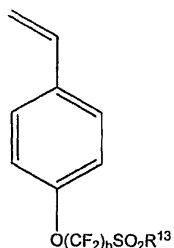
[0125] 일 실시양태에서, 습윤성 FAP는 펜던트 플루오르화 에테르 설포네이트, 플루오르화 에스테르 설포네이트, 또는 플루오르화 에테르 설펜이미드 기가 있는 플루오르화 올레핀 골격을 가진다. 일 실시양태에서, 중합체는 1,1-디플루오로에틸렌과 2-(1,1-디플루오로-2-(트리플루오로메틸)알릴옥시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설펜산의 공중합체이다. 일 실시양태에서, 중합체는 에틸렌과 2-(2-(1,2,2-트리플루오로비닐옥시)-1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시)-1,1,2,2-테트라플루오로에탄설펜산의 공중합체이다. 이들 공중합체는 상응하는 설포닐 플루오라이드 중합체로 제조할 수 있고 이어서 설펜산 형태로 전환할 수 있다.

[0126] 일 실시양태에서, 습윤성 FAP는 플루오르화되고 부분적으로 설펜화된 폴리(아릴렌 에테르 설펜)의 단일중합체

또는 공중합체이다. 상기 공중합체는 블록 공중합체일 수 있다. 공단량체의 예는 부타디엔, 부틸렌, 이소부틸렌, 스티렌, 및 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다.

[0127] 일 실시양태에서, 습윤성 FAP는 하기 화학식 VII을 가지는 단량체의 단일중합체 또는 공중합체이다.

### 화학식 VII



[0128]

상기 식에서,

[0129]

b는 1 내지 5의 정수이고,

[0130]

$\text{R}^{13}$ 은 OH 또는  $\text{NHR}^{14}$ 이고,

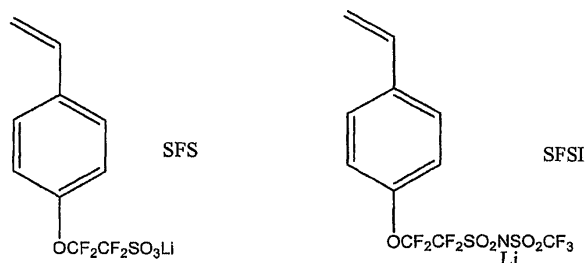
[0131]

$\text{R}^{14}$ 는 알킬, 플루오로알킬, 설포닐알킬, 또는 설포닐플루오로알킬이다.

[0132]

일 실시양태에서, 단량체는 하기 나타낸 "SFS" 또는 "SFSI"이다.

[0133]



[0134]

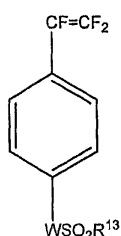
중합 후, 중합체는 산 형태로 전환될 수 있다.

[0135]

일 실시양태에서, 습윤성 FAP는 산성 기를 가지는 트리플루오로스티렌의 단일중합체 또는 공중합체이다. 일 실시양태에서, 트리플루오로스티렌 단량체는 하기 화학식 VIII을 가진다.

[0136]

### 화학식 VIII



[0137]

상기 식에서,

[0138]

W는  $(\text{CF}_2)_q$ ,  $\text{O}(\text{CF}_2)_q$ ,  $\text{S}(\text{CF}_2)_q$ ,  $(\text{CF}_2)_q\text{O}(\text{CF}_2)_r$ , 및  $\text{SO}_2(\text{CF}_2)_q$ 로부터 선택되고,

[0139]

q 및 r은 독립적으로 1 내지 5의 정수이고,

[0140]

$\text{R}^{13}$ 은 OH 또는  $\text{NHR}^{14}$ 이고,

[0141]

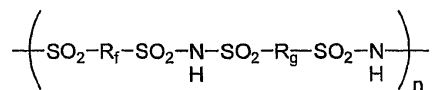
$\text{R}^{14}$ 는 알킬, 플루오로알킬, 설포닐알킬, 또는 설포닐플루오로알킬이다.

[0142]

[0143] 일 실시양태에서,  $S(CF_2)_4$ 와 동등한 W를 함유하는 단량체를 중합한 후 산화하여  $SO_2(CF_2)_4$ 와 동등한 W를 함유하는 중합체를 수득한다. 일 실시양태에서, F와 동등한  $R^{13}$ 을 함유하는 중합체를  $R^{13}$ 이 OH 또는  $NHR^{14}$ 와 동등한 그의 산 형태로 전환한다.

[0144] 일 실시양태에서, 습윤성 FAP는 하기 화학식 IX를 가지는 설폰이미드 중합체이다.

### 화학식 IX



[0145]

[0146] 상기 식에서,

[0147]  $R_f$ 는 플루오르화 알킬렌, 플루오르화 헤테로알킬렌, 플루오르화 아릴렌, 또는 플루오르화 헤테로아릴렌으로부터 선택되고;

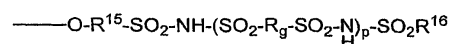
[0148]  $R_g$ 는 플루오르화 알킬렌, 플루오르화 헤테로알킬렌, 플루오르화 아릴렌, 플루오르화 헤테로아릴렌, 아릴렌, 또는 헤테로아릴렌으로부터 선택되고;

[0149] n은 4 이상이다.

[0150] 화학식 IX의 일 실시양태에서,  $R_f$  및  $R_g$ 는 퍼플루오로알킬렌 기이다. 일 실시양태에서,  $R_f$  및  $R_g$ 는 퍼플루오로부틸렌 기이다. 일 실시양태에서,  $R_f$  및  $R_g$ 는 에테르 산소를 함유한다. 일 실시양태에서, n은 20 초과이다.

[0151] 일 실시양태에서, 습윤성 FAP는 하기 화학식 X를 가지는 측쇄 및 플루오르화 중합체 골격을 포함한다.

### 화학식 X



[0152]

[0153] 상기 식에서,

[0154]  $R_g$ 는 플루오르화 알킬렌, 플루오르화 헤테로알킬렌, 플루오르화 아릴렌, 플루오르화 헤테로아릴렌, 아릴렌, 또는 헤테로아릴렌으로부터 선택되고;

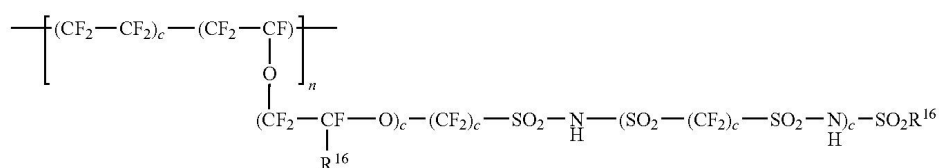
[0155]  $R^{15}$ 는 플루오르화 알킬렌 기 또는 플루오르화 헤테로알킬렌 기이고;

[0156]  $R^{16}$ 은 플루오르화 알킬 또는 플루오르화 아릴 기이고;

[0157] p는 0 또는 1 내지 4의 정수이다.

[0158] 일 실시양태에서, 습윤성 FAP는 하기 화학식 XI을 가진다.

### 화학식 XI



[0159]

[0160] 상기 식에서,

[0161]  $R^{16}$ 은 플루오르화 알킬 또는 플루오르화 아릴 기이고;

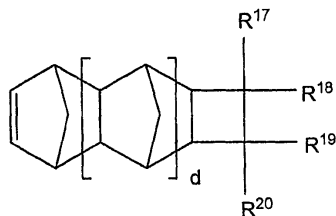
[0162] c는 0 또는 1 내지 4의 정수이고;

[0163] n은 4 이상이다.

[0164] 플루오르화 산 중합체의 합성은, 예를 들어, 문헌 [A. Feiring et al., J. Fluorine Chemistry 2000, 105, 129-135]; [A. Feiring et al., Macromolecules 2000, 33, 9262-9271]; [D. D. Desmarteau, J. Fluorine Chem. 1995, 72, 203-208]; [A. J. Appleby et al., J. Electrochem. Soc. 1993, 140(1), 109-111]; 및 데스마르토(Desmarteau)의 미국 특허 제5,463,005호에 기재되어 있다.

[0165] 일 실시양태에서, 습윤성 FAP는 하기 화학식 XII를 가지는 에틸렌계 불포화 화합물로부터 유도된 하나 이상의 반복 단위를 포함한다.

### 화학식 XII



[0166]

[0167] 상기 식에서,

[0168] d는 0, 1, 또는 2이고;

[0169]  $R^{17}$  내지  $R^{20}$ 은 독립적으로 H, 할로젠, 1개 내지 10개의 탄소 원자의 알킬 또는 알콕시, Y,  $C(R_f')(R_f')OR^{21}$ ,  $R^4Y$  또는  $OR^4Y$ 이고;

[0170] Y는  $COE^2$ ,  $SO_2E^2$ , 또는 설포이미드이고;

[0171]  $R^{21}$ 은 수소 또는 산 불안정성 보호 기이고;

[0172]  $R_f'$ 은 각각이 동일하거나 상이하고 1개 내지 10개의 탄소 원자의 플루오로알킬 기이거나, 또는 함께  $(CF_2)_e$  (여기서, e는 2 내지 10임)이고;

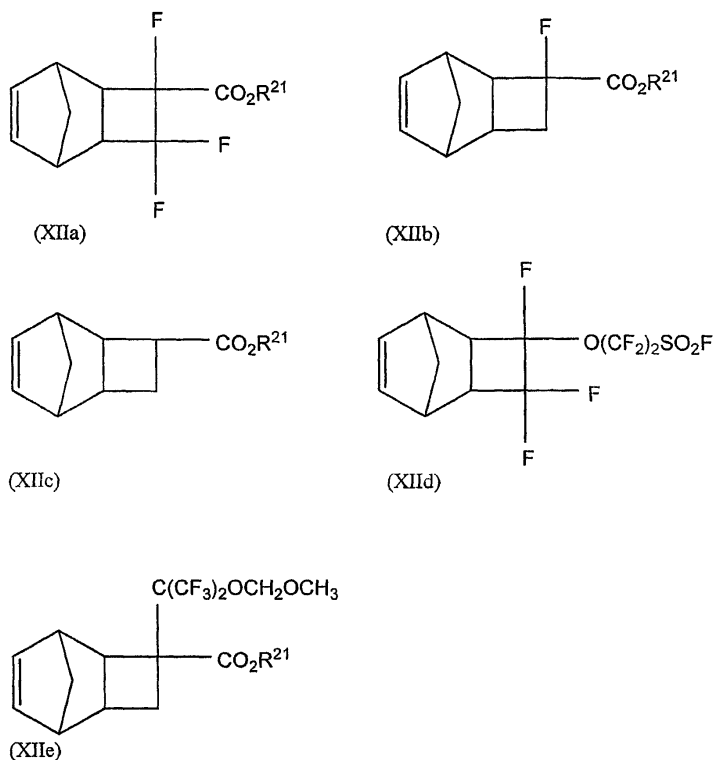
[0173]  $R^4$ 는 알킬렌 기이고;

[0174]  $E^2$ 는 OH, 할로젠, 또는  $OR^5$ 이고;

[0175]  $R^5$ 는 알킬 기이되;

[0176]  $R^{17}$  내지  $R^{20}$  중 적어도 하나는 Y,  $R^4Y$  또는  $OR^4Y$ 이다.  $R^4$ ,  $R^5$ , 및  $R^{17}$  내지  $R^{20}$ 은 임의로는 할로젠 또는 에테르 산소로 치환될 수 있다.

[0177] 화학식 XII의 전형적인 단량체의 일부 예시적이지만, 비제한적인 예는 화학식 XIIa 내지 XIIe로서 하기에 나타내어진다.



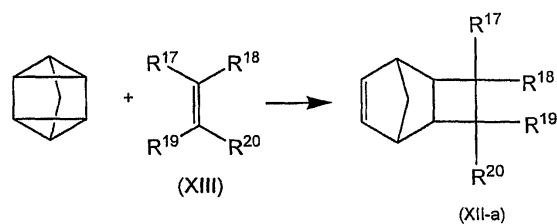
[0178]

[0179]

[0180]

상기 식에서,  $R^{21}$ 은 3차 양이온을 형성하거나 또는 이로 재배열될 수 있는 기, 보다 전형적으로는 1개 내지 20개의 탄소 원자의 알킬 기, 가장 전형적으로는 t-부틸이다.

d가 0인 화학식 XII의 화합물 (예를 들어, 화학식 XIIa)은 하기 반응식에 나타난 바와 같이 쿼드리시클란 (테트라시클로[2.2.1.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,5</sup>]헵탄)과 구조식 XIII의 불포화 화합물의 시클로첨가 반응에 의해 제조할 수 있다.



[0181]

[0182]

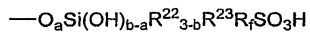
상기 반응은 약 0℃ 내지 약 200℃, 보다 전형적으로는 약 30℃ 내지 약 150℃에 걸친 온도에서 디에틸 에테르와 같은 불활성 용매의 부재 또는 존재하에서 수행할 수 있다. 1종 이상의 시약 또는 용매의 비등점 이상에서 반응을 수행할 경우, 휘발성 성분의 손실을 피하기 위해 전형적으로 닫힌 반응기를 사용한다. d가 더 높은 값 (즉, d = 1 또는 2)인 구조식 XII의 화합물은 당업계에 공지된 바와 같이, 시클로펜타디엔과 d가 0인 구조식 XII의 화합물의 반응에 의해 제조할 수 있다.

[0183]

일 실시양태에서, 습윤성 FAP 에틸렌계 불포화 탄소에 부착된 1개 이상의 불소 원자를 함유하는 에틸렌계 불포화 화합물인 1종 이상의 플루오로올레핀으로부터 유도된 반복 단위를 또한 포함하는 공중합체이다. 플루오로올레핀은 2개 내지 20개의 탄소 원자를 포함한다. 전형적인 플루오로올레핀은 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 비닐리덴 플루오라이드, 비닐 플루오라이드, 퍼플루오로-(2,2-디메틸-1,3-디옥솔), 퍼플루오로-(2-메틸렌-4-메틸-1,3-디옥솔란),  $CF_2=CF(O(CF_2)_tCF=CF_2$  (식 중, t는 1 또는 2임), 및  $R_f-OCF=CF_2$  (식 중,  $R_f$ 는 1개 내지 약 10개의 탄소 원자의 포화 플루오로알킬 기임)를 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 일 실시양태에서, 공단량체는 테트라플루오로에틸렌이다.

[0184]

일 실시양태에서, 비습윤성 FAP는 실록산 설포산을 포함하는 펜던트 기를 가지는 중합체 골격을 포함한다. 일 실시양태에서, 실록산 펜던트 기는 하기 화학식을 가진다.



[0185]

상기 식에서,

[0186]

a는 1 내지 b이고;

[0187]

b는 1 내지 3이고;

[0188]

R<sup>22</sup>는 알킬, 아릴, 및 아릴알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 비가수분해성 기이고;

[0189]

R<sup>23</sup>은 1개 이상의 에테르 산소 원자로 치환될 수 있는 2자리 알킬렌 라디칼이되, R<sup>23</sup>은 Si와 R<sub>f</sub> 사이에 선형으로 배치된 2개 이상의 탄소 원자를 가지고;

[0190]

R<sub>f</sub>는 1개 이상의 에테르 산소 원자로 치환될 수 있는 퍼플루오로알킬렌 라디칼이다.

[0191]

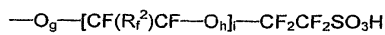
일 실시양태에서, 펜던트 실록산 기를 가지는 비습윤성 FAP는 플루오르화 골격을 가진다. 일 실시양태에서, 상기 골격은 퍼플루오르화된다.

[0192]

일 실시양태에서, 비습윤성 FAP는 하기 화학식 XIV에 의해 나타내어지는 플루오르화 골격 및 펜던트 기를 가진다.

[0193]

#### 화학식 XIV



[0194]

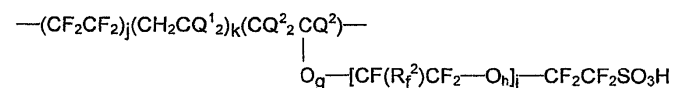
상기 식에서, R<sub>f</sub><sup>2</sup>는 F 또는 1개 이상의 에테르 산소 원자로 치환되거나, 또는 비치환된 1개 내지 10개의 탄소 원자를 가지는 퍼플루오로알킬 라디칼이고, h는 0 또는 1이고, i는 0 내지 3이고, g는 0 또는 1이다.

[0195]

일 실시양태에서, 비습윤성 FAP는 하기 화학식 XV를 가진다.

[0196]

#### 화학식 XV



[0197]

상기 식에서, j ≥ 0, k ≥ 0 및 4 ≤ (j + k) ≤ 199이고, Q<sup>1</sup> 및 Q<sup>2</sup>는 F 또는 H이고, R<sub>f</sub><sup>2</sup>는 F 또는 1개 이상의 에테르 산소 원자로 치환되거나, 또는 비치환된 1개 내지 10개의 탄소 원자를 가지는 퍼플루오로알킬 라디칼이고, h는 0 또는 1이고, i는 0 내지 3이고, g는 0 또는 1이다. 일 실시양태에서, R<sub>f</sub><sup>2</sup>는 -CF<sub>3</sub>이고, g는 1이고, h는 1이고, i는 1이다. 일 실시양태에서 펜던트 기는 3 내지 10 몰%의 농도로 존재한다.

[0198]

일 실시양태에서, Q<sup>1</sup>은 H이고, k는 0 이상이고, Q<sup>2</sup>는 F이며, 이는 코놀리(Connolly) 등의 미국 특허 제 3,282,875호의 교시에 따라 합성할 수 있다. 또 다른 실시양태에서, Q<sup>1</sup>은 H이고, Q<sup>2</sup>는 H이고, g는 0이고, R<sub>f</sub><sup>2</sup>는 F이고, h는 1이고, i는 1이며, 이는 동시 계류중인 출원 번호 제60/105,662호의 교시에 따라 합성할 수 있다. 또 다른 실시양태는 드라이스데일(Drysdale) 등의 WO 9831716(A1)호 및 동시 계류중인 최(Choi) 등의 미국 출원 WO 99/52954(A1)호, 및 제60/176,881호의 다양한 교시에 따라 합성할 수 있다.

[0199]

일 실시양태에서, 비습윤성 FAP는 콜로이드 형성성 중합체 산이다. 본원에서 사용되는 "콜로이드 형성성"이라는 용어는 물 중 불용성이고, 수성 매질에 분산될 경우 콜로이드를 형성하는 물질을 나타낸다. 콜로이드 형성성 중합체 산의 분자량은 전형적으로 약 10,000 내지 약 4,000,000의 범위이다. 일 실시양태에서, 중합체 산의 분자량은 약 100,000 내지 약 2,000,000의 범위이다. 콜로이드 입자 크기는 전형적으로 2 나노미터 (nm) 내지 약 140 nm의 범위이다. 일 실시양태에서, 콜로이드의 입자 크기는 2 nm 내지 약 30 nm 이다. 산성 양성자를 가지는 임의의 콜로이드 형성성 중합체 물질을 사용할 수 있다. 일 실시양태에서, 콜로이드 형성성 플루오르화 중합체 산은 카르복실산 기, 설폰산 기, 및 설폰이미드 기로부터 선택된 산성 기를 가진다. 일 실시양태에서,

[0200]



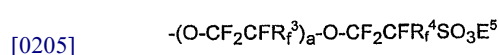
콜로이드 형성성 플루오르화 중합체 산은 중합체 설포산이다. 일 실시양태에서, 콜로이드 형성성 중합체 설포산은 퍼플루오르화된다. 일 실시양태에서, 콜로이드 형성성 중합체 설포산은 퍼플루오로알킬렌설포산이다.

[0201] 일 실시양태에서, 비습윤성 콜로이드 형성성 FAP는 고도로 플루오르화된 설포산 중합체 ("FSA 중합체")이다. "고도로 플루오르화"는 중합체 내 할로겐 및 수소 원자의 총 수 중 50% 이상, 일 실시양태에서 약 75% 이상, 또 다른 실시양태에서 약 90% 이상이 불소 원자인 것을 의미한다. 일 실시양태에서, 중합체는 퍼플루오르화된다. "설포네이트 관능기"라는 용어는 설포산 기 또는 설포산 기의 염, 및 일 실시양태에서 알칼리 금속 또는 암모늄 염을 나타낸다. 관능기는 화학식  $-SO_3E^5$ 로 나타내어지며, 식 중  $E^5$ 는 "반대이온"으로도 공지된 양이온이다.  $E^5$ 는 H, Li, Na, K 또는  $N(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)$ 일 수 있고,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , 및  $R_4$ 는 동일하거나 상이하고 일 실시양태에서 H,  $CH_3$  또는  $C_2H_5$ 이다. 또 다른 실시양태에서,  $E^5$ 는 H이고, 이 경우 중합체는 "산 형태"로 존재한다고 언급된다.  $E^5$ 는 또한  $Ca^{++}$ , 및  $Al^{+++}$ 와 같은 이온으로 나타내어지는 다가일 수 있다. 일반적으로  $M^{x+}$ 로 나타내어지는 다가 반대이온의 경우, 반대이온당 설포네이트 관능기의 수는 원자가 "x"와 동등할 것이라는 것은 당업자에게 명백하다.

[0202] 일 실시양태에서, FSA 중합체는 골격, 양이온 교환 기를 가지는 측쇄에 부착된 반복되는 측쇄가 있는 중합체 골격을 포함한다. 중합체는 단일중합체 또는 2종 이상의 단량체의 공중합체를 포함한다. 공중합체는 전형적으로 비관능성 단량체 및 양이온 교환 기, 예를 들어, 후속적으로 설포네이트 관능기로 가수분해할 수 있는 설포닐 플루오라이드 기 ( $-SO_2F$ )를 가지는 제2 단량체 또는 그의 전구체로부터 형성된다. 예를 들어, 제1 플루오르화 비닐 단량체의 공중합체는 설포닐 플루오라이드 기 ( $-SO_2F$ )를 가지는 제2 플루오르화 비닐 단량체와 함께 사용할 수 있다. 가능한 제1 단량체는 테트라플루오로에틸렌 (TFE), 헥사플루오로프로필렌, 비닐 플루오라이드, 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 퍼플루오로(알킬 비닐 에테르), 및 이들의 조합을 포함한다. TFE는 바람직한 제1 단량체이다.

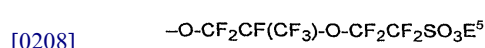
[0203] 다른 실시양태에서, 가능한 제2 단량체는 설포네이트 관능기 또는 중합체 중 목적하는 측쇄를 제공할 수 있는 전구 기가 있는 플루오르화 비닐 에테르를 포함한다. 에틸렌, 프로필렌, 및  $R-CH=CH_2$  (식 중 R은 1개 내지 10개의 탄소 원자의 퍼플루오르화 알킬 기임)를 포함한 추가의 단량체가 바람직할 경우 이들 중합체에 혼입될 수 있다. 중합체는 본원에서 랜덤 공중합체로 언급되는 유형의 중합체, 즉, 중합체 사슬에 따른 단량체 단위의 분포가 공단량체의 상대적인 농도 및 상대적인 반응성에 따르도록 가능한 한 일정하게 유지되는 공단량체의 상대적인 농도로 중합하여 제조한 공중합체일 수 있다. 중합 과정에서 단량체의 상대적인 농도를 변화시켜 제조한 보다 덜 랜덤한 공중합체를 또한 사용할 수 있다. 유럽 특허 출원 제1 026 152 A1호에 개시된 것과 같이, 블록 공중합체라고 불리는 유형의 중합체를 또한 사용할 수 있다.

[0204] 일 실시양태에서, 본 발명에서 사용하기 위한 FSA 중합체는 고도로 플루오르화되고, 일 실시양태에서 퍼플루오르화된 탄소 골격 및 하기 화학식으로 나타내어지는 측쇄를 포함한다.



[0206] 상기 식에서,  $R_1^3$  및  $R_1^4$ 는 F, Cl 또는 1개 내지 10개의 탄소 원자를 가지는 퍼플루오르화 알킬 기로부터 독립적으로 선택되고, a는 0, 1 또는 2이고,  $E^5$ 는 H, Li, Na, K 또는  $N(R_1)(R_2)(R_3)(R_4)$ 이고  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , 및  $R_4$ 는 동일하거나 상이하고 일 실시양태에서 H,  $CH_3$  또는  $C_2H_5$ 이다. 또 다른 실시양태에서  $E^5$ 는 H이다. 상기 진술한 바와 같이,  $E^5$ 는 또한 다가일 수 있다.

[0207] 일 실시양태에서, FSA 중합체는, 예를 들어, 미국 특허 제3,282,875호 및 미국 특허 제4,358,545호 및 동 제4,940,525호에 개시된 중합체를 포함한다. 바람직한 FSA 중합체의 예는 퍼플루오로탄소 골격 및 하기 화학식으로 나타내어지는 측쇄를 포함한다.



[0209] 상기 식에서, X는 상기와 같이 정의된다. 상기 유형의 FSA 중합체는 미국 특허 제3,282,875호에 개시되고 테트라플루오로에틸렌 (TFE)과 퍼플루오르화 비닐 에테르  $CF_2=CF-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_2F$ , 퍼플루오로(3,6-디옥사-

4-메틸-7-옥텐설포닐 플루오라이드) (PDMOF)를 공중합하고, 이어서 설포닐 플루오라이드 기의 가수분해에 의해 설포네이트 기로 전환하고 이들을 목적하는 이온 형태로 전환하기 위해 필요한 만큼 이온 교환하여 제조할 수 있다. 미국 특허 제4,358,545호 및 동 제4,940,525호에 개시된 유형의 중합체의 예는 측쇄  $-O-CF_2CF_2SO_3E^5$ 를 가진다 (식 중,  $E^5$ 는 상기 정의한 바와 같음). 상기 중합체는 테트라플루오로에틸렌 (TFE)과 퍼플루오르화 비닐 에테르  $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$ , 퍼플루오로(3-옥사-4-펜텐설포닐 플루오라이드) (POPF)를 공중합한 후, 가수분해하고 필요한 만큼 추가로 이온 교환하여 제조할 수 있다.

[0210] 일 실시양태에서, 본 발명에서 사용하기 위한 FSA 중합체의 이온 교환 비율은 전형적으로 약 33 미만이다. 적용 시, "이온 교환 비율" 또는 "IXR"은 양이온 교환 기에 관한 중합체 골격 중 탄소 원자의 수로 정의된다. 약 33 미만의 범위 내에서, IXR은 특정 적용에 바람직한 대로 변경할 수 있다. 일 실시양태에서, IXR은 약 3 내지 약 33이고, 또 다른 실시양태에서 약 8 내지 약 23이다.

[0211] 중합체의 양이온 교환 용량은 종종 등가 중량 (EW)으로 표현된다. 본 적용의 목적을 위해, 등가 중량 (EW)은 나트륨 히드록사이드 1 당량을 중화하기 위해 요구되는 산 형태의 중합체의 중량으로 정의된다. 중합체가 퍼플루오로탄소 골격을 가지고 측쇄가  $-O-CF_2-CF(CF_3)-O-CF_2-CF_2-SO_3H$  (또는 이들의 염)인 설포네이트 중합체의 경우, 약 8 내지 약 23의 IXR에 상응하는 등가 중량 범위는 약 750 EW 내지 약 1500 EW이다. 상기 중합체에 대한 IXR은 식  $50 IXR + 344 = EW$ 을 사용하여 등가 중량과 연관시킬 수 있다. 동일한 IXR 범위가 미국 특허 제 4,358,545호 및 동 제4,940,525호에 개시된 설포네이트 중합체, 예를 들어, 측쇄  $-O-CF_2CF_2SO_3H$  (또는 이들의 염)을 가지는 중합체에 대해 사용되지만, 양이온 교환 기를 함유하는 단량체 단위의 보다 낮은 분자량으로 인해 등가 중량이 다소 더 낮다. 약 8 내지 약 23의 바람직한 IXR 범위에 대해, 상응하는 등가 중량은 약 575 EW 내지 약 1325 EW이다. 상기 중합체에 대한 IXR은 식  $50 IXR + 178 = EW$ 을 사용하여 등가 중량과 연관시킬 수 있다.

[0212] FSA 중합체는 콜로이드성 수성 분산액으로 제조할 수 있다. 이들은 또한 예를 들어, 알콜, 테트라히드로푸란과 같은 수용성 에테르, 수용성 에테르의 혼합물, 및 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는 다른 매질 중 분산액의 형태일 수 있다. 분산액의 제조에서, 중합체는 산 형태로 사용할 수 있다. 미국 특허 제 4,433,082호, 동 제6,150,426호 및 WO 03/006537호는 수성 알콜성 분산액의 제조 방법을 개시한다. 분산액을 제조한 후, 농도 및 분산 액체 조성은 당업계에 공지된 방법으로 조정할 수 있다.

[0213] FSA 중합체를 포함한 콜로이드 형성성 중합체 산의 수성 분산액은 안정한 콜로이드가 형성되는 한, 전형적으로 가능한 한 작은 입자 크기 및 가능한 한 작은 EW를 가진다.

[0214] FSA 중합체의 수성 분산액은 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Company) (미국 델라웨어주 월링톤 소재)로부터의 나피온(Nafion)® 분산액으로 시중에서 입수가능하다.

#### [0215] 4. 도핑된 반전도성 중합체의 제조

[0216] 일 실시양태에서, 도핑된 반전도성 중합체는 1종 이상의 FAP의 존재하에서 전구 단량체의 산화 중합에 의해 형성된다. 도핑된 반전도성 중합체는 이하 "SCP/FAP"로 약칭된다. 중합은 일반적으로 균일한 수성 용액 중에서 수행한다. 또 다른 실시양태에서, 전기 전도성 중합체를 얻기 위한 중합은 물과 유기 용매의 유화액 중에서 수행한다. 일반적으로, 산화제 및/또는 촉매의 적절한 용해도를 얻기 위해 약간의 물이 존재한다. 암모늄 퍼설파이트, 나트륨 퍼설파이트, 칼륨 퍼설파이트 등과 같은 산화제를 사용할 수 있다. 철(II) 클로라이드, 또는 철(II) 설페이트와 같은 촉매가 또한 존재할 수 있다. 생성되는 중합 생성물은 도핑된 반전도성 중합체의 용액, 분산액, 또는 유화액일 것이다.

[0217] 일 실시양태에서, FAP로 도핑된 반전도성 중합체의 수성 분산액의 제조 방법은 물, 1종 이상의 전구 단량체, 1종 이상의 FAP, 및 산화제를 임의의 순서로 배합하여 반응 혼합물을 형성하는 것을 포함하되, 전구 단량체 및 산화제 중 적어도 하나를 첨가할 때 적어도 일부의 FAP가 존재한다. 반전도성 공중합체의 경우, "1종 이상의 전구 단량체"라는 용어는 1종 초과 단량체를 포괄함은 물론일 것이다.

[0218] 일 실시양태에서, 도핑된 반전도성 중합체의 수성 분산액의 제조 방법은 물, 1종 이상의 전구 단량체, 1종 이상의 FAP, 및 산화제를 임의의 순서로 배합하여 반응 혼합물을 형성하는 것을 포함하되, 전구 단량체 및 산화제 중 적어도 하나를 첨가할 때 적어도 일부의 FAP가 존재한다.

[0219] 일 실시양태에서, 도핑된 반전도성 중합체의 제조 방법은

- [0220] (a) FAP의 수성 용액 또는 분산액을 제공하는 단계;
- [0221] (b) 단계 (a)의 용액 또는 분산액에 산화제를 첨가하는 단계; 및
- [0222] (c) 단계 (b)의 혼합물에 1종 이상의 전구 단량체를 첨가하는 단계
- [0223] 를 포함한다.
- [0224] 또 다른 실시양태에서, 전구 단량체를 산화제 첨가 전에 FAP의 수성 용액 또는 분산액에 첨가한다. 이어서 산화제를 첨가하는 상기 단계 (b)를 수행한다.
- [0225] 또 다른 실시양태에서, 물 및 전구 단량체의 혼합물은 총 전구 단량체의 중량을 기준으로 전형적으로 약 0.5 중량% 내지 약 4.0 중량% 범위의 농도로 형성된다. 상기 전구 단량체 혼합물을 FAP의 수성 용액 또는 분산액에 첨가하고, 산화제를 첨가하는 상기 단계 (b)를 수행한다.
- [0226] 또 다른 실시양태에서, 수성 중합 혼합물은 중합 촉매, 예컨대 철(II) 설페이트, 철(II) 클로라이드 등을 포함할 수 있다. 촉매는 마지막 단계 전에 첨가한다. 또 다른 실시양태에서, 촉매를 산화제와 함께 첨가한다.
- [0227] 일 실시양태에서, 중합은 수혼화성인 공분산(co-dispersing) 액체의 존재하에서 수행한다. 적합한 공분산 액체의 예는 에테르, 알콜, 알콜 에테르, 시클릭 에테르, 케톤, 니트릴, 설펍사이드, 아마이드, 및 이들의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 일 실시양태에서, 공분산 액체는 알콜이다. 일 실시양태에서, 공분산 액체는 n-프로판올, 이소프로판올, t-부탄올, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 일반적으로, 공분산 액체의 양은 약 60 부피% 미만이어야 한다. 일 실시양태에서, 공분산 액체의 양은 약 30 부피% 미만이다. 일 실시양태에서, 공분산 액체의 양은 5 내지 50 부피%이다. 중합에서 공분산 액체의 사용은 입자 크기를 현저히 감소시키고 분산액의 여과성(filterability)을 개선한다. 또한, 상기 공정에 의해 얻어지는 완충 물질은 증가된 점도를 나타내고 이들 분산액으로부터 제조된 필름은 고품질 필름이다.
- [0228] 공분산 액체는 공정 내 임의의 시점에서 반응 혼합물에 첨가할 수 있다.
- [0229] 일 실시양태에서, 중합은 브뢴스테드 산인 공산(co-acid)의 존재하에서 수행한다. 상기 산은 HCl, 황산 등과 같은 무기 산, 또는 아세트산 또는 p-톨루엔설폰산과 같은 유기 산일 수 있다. 별법으로, 산은 폴리(스티렌설폰산), 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산) 등과 같은 수용성 중합체 산, 또는 상기 기재된 제2 플루오르화 산 중합체일 수 있다. 산의 조합을 사용할 수 있다.
- [0230] 어느 것을 마지막에 첨가하든지, 산화제 또는 전구 단량체의 첨가 전에 공정 내 임의의 시점에서 공산을 반응 혼합물에 첨가할 수 있다. 일 실시양태에서, 공산은 전구 단량체 및 플루오르화 산 중합체 둘 모두 전에 첨가하고, 산화제를 마지막에 첨가한다. 일 실시양태에서, 공산은 전구 단량체의 첨가 전에 첨가하고, 이어서 플루오르화 산 중합체를 첨가하고, 산화제를 마지막에 첨가한다.
- [0231] 일 실시양태에서, 중합은 공분산 액체 및 공산 모두의 존재하에서 수행한다.
- [0232] 도핑된 반전도성 중합체의 제조 방법에서, 총 전구 단량체에 대한 산화제의 몰 비율은 일반적으로 0.1 내지 3.0의 범위이고, 일 실시양태에서 0.4 내지 1.5이다. 총 전구 단량체에 대한 FAP의 몰 비율은 일반적으로 0.2 내지 10의 범위이다. 일 실시양태에서, 비율은 1 내지 5의 범위이다. 전체 고체 함량은 중량 퍼센트로 일반적으로 약 0.5% 내지 12%의 범위이고, 일 실시양태에서 약 2% 내지 6%이다. 반응 온도는 일반적으로 약 4℃ 내지 50℃의 범위이고, 일 실시양태에서 약 20℃ 내지 35℃이다. 전구 단량체에 대한 임의적인 공산의 몰 비율은 약 0.05 내지 4이다. 산화제의 첨가 시간은 입자 크기 및 점도에 영향을 미친다. 따라서, 입자 크기는 첨가 속도를 늦춤으로써 감소시킬 수 있다. 동시에, 점도는 첨가 속도를 늦춤으로써 증가된다. 반응 시간은 일반적으로 약 1 내지 약 30 시간의 범위이다.
- [0233] (a) pH 처리
- [0234] 합성된 그대로의 도핑된 반전도성 중합체의 수성 분산액은 일반적으로 매우 낮은 pH를 가진다. 반전도성 중합체가 FAP로 도핑될 경우, 장치 특성에 악영향을 미치지 않고 pH를 보다 높은 값으로 조정할 수 있다는 것을 발견하였다. 일 실시양태에서, 분산액의 pH는 약 1.5 내지 약 4로 조정할 수 있다. 일 실시양태에서, pH는 2 내지 3으로 조정된다. pH는 공지된 기술, 예를 들어, 이온 교환을 사용하여 또는 염기성 수성 용액으로 적정하여 조정할 수 있다는 것을 발견하였다.

- [0235] 일 실시양태에서, FAP-도핑된 반전도성 중합체의 형성된 그대로의 수성 분산액을 임의의 잔여 분해 중, 부반응 생성물, 및 미반응 단량체를 제거하고, pH를 조정하기에 적합한 조건하에서 1종 이상의 이온 교환 수지와 접촉시켜 목적하는 pH의 안정한 수성 분산액을 제조한다. 일 실시양태에서, 형성된 그대로의 도핑된 반전도성 중합체 분산액을 제1 이온 교환 수지 및 제2 이온 교환 수지와 임의의 순서로 접촉시킨다. 형성된 그대로의 도핑된 반전도성 중합체 분산액은 제1 및 제2 이온 교환 수지 모두로 동시에 처리할 수 있거나, 또는 하나로 처리한 후 다른 것으로 순차적으로 처리할 수 있다. 일 실시양태에서, 2종의 도핑된 반전도성 중합체를 합성된 그대로 배합한 후, 1종 이상의 이온 교환 수지로 처리한다.
- [0236] 이온 교환은 유체 매질 (예컨대 수성 분산액) 중 이온이 유체 매질 중에 불용성인 고정된 고체 입자에 부착된 유사하게 하전된 이온과 교환되는 가역적 화학 반응이다. "이온 교환 수지"라는 용어는 본원에서 모든 이러한 물질을 나타내기 위해 사용된다. 수지는 이온 교환 기가 부착된 중합체 지지체의 가교 특성으로 인해 불용성이 된다. 이온 교환 수지는 양이온 교환제 또는 음이온 교환제로서 분류된다. 양이온 교환제는 교환에 이용가능한 양으로 하전된 이동성 이온, 전형적으로 양성자 또는 나트륨 이온과 같은 금속 이온을 가진다. 음이온 교환제는 음으로 하전된 이온교환성 이온, 전형적으로 히드록사이드 이온을 가진다.
- [0237] 일 실시양태에서, 제1 이온 교환 수지는 양성자성 또는 금속 이온, 전형적으로 나트륨 이온 형태일 수 있는 양이온 산 교환 수지이다. 제2 이온 교환 수지는 염기성 음이온 교환 수지이다. 양성자 교환 수지를 포함한 산성 양이온 및 염기성 음이온 교환 수지 모두가 본 발명의 실시에서의 사용을 위해 고려된다. 일 실시양태에서, 산성 양이온 교환 수지는 무기산, 양이온 교환 수지, 예컨대 설포산 양이온 교환 수지이다. 본 발명의 실시에서의 사용을 위해 고려되는 설포산 양이온 교환 수지는, 예를 들어, 설포화 스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 설포화 가교 스티렌 중합체, 페놀-포름알데히드-설포산 수지, 벤젠-포름알데히드-설포산 수지, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 산성 양이온 교환 수지는 유기 산 양이온 교환 수지, 예컨대 카르복실산, 아크릴계 또는 포스포러스(phosphorous) 양이온 교환 수지이다. 또한, 상이한 양이온 교환 수지의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0238] 또 다른 실시양태에서, 염기성 음이온성 교환 수지는 3차 아민 음이온 교환 수지이다. 본 발명의 실시에서의 사용을 위해 고려되는 3차 아민 음이온 교환 수지는, 예를 들어, 3차-아민화 스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 3차-아민화 가교 스티렌 중합체, 3차-아민화 페놀-포름알데히드 수지, 3차-아민화 벤젠-포름알데히드 수지, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 추가 실시양태에서, 염기성 음이온성 교환 수지는 4차 아민 음이온 교환 수지, 또는 이들과 다른 교환 수지의 혼합물이다.
- [0239] 제1 및 제2 이온 교환 수지를 형성된 그대로의 수성 분산액과 동시에 또는 연속적으로 접촉시킬 수 있다. 예를 들어, 일 실시양태에서 두 수지 모두를 전기 전도성 중합체의 형성된 그대로의 수성 분산액에 동시에 첨가하고, 적어도 약 1시간, 예를 들어, 약 2시간 내지 약 20시간 동안 분산액과 접촉한 채로 둔다. 이어서 이온 교환 수지를 여과에 의해 분산액으로부터 제거할 수 있다. 여과기의 크기는, 보다 작은 분산액 입자는 통과하는 반면 상대적으로 큰 이온 교환 수지 입자는 제거되도록 선택한다. 이론에 얽매이지 않음 없이, 이온 교환 수지는 중합을 촉진하고 이온성 및 비이온성 불순물 및 형성된 그대로의 수성 분산액으로부터의 미반응 단량체 대부분을 효과적으로 제거한다. 더구나, 염기성 음이온 교환 및/또는 산성 양이온 교환 수지는 산성 자리를 보다 염기성 이되게 하여, 분산액의 pH를 증가시킨다. 일반적으로, 신규한 전도성 중합체 조성물의 그램 당 약 1 내지 5 그램의 이온 교환 수지를 사용한다.
- [0240] 많은 경우, 염기성 이온 교환 수지를 사용하여 pH를 목적하는 수준으로 조정할 수 있다. 일부 경우, pH는 나트륨 히드록사이드, 암모늄 히드록사이드, 테트라-메틸암모늄 히드록사이드 등과 같은 염기성 수성 용액으로 추가로 조정할 수 있다.
- [0241] 5. 높은 일 함수의 투명한 도체의 제조
- [0242] 신규한 투명한 도체는 먼저 전도성 나노입자를 FAP 또는 SCP/FAP와 블렌딩하여 형성할 수 있다. 이는 전도성 나노입자의 수성 분산액을 FAP 또는 SCP/FAP의 수성 분산액에 첨가하여 달성할 수 있다. 상기 조성물을 초음파 분해 또는 마이크로유체화를 사용하여 추가로 처리하여 성분의 혼합을 보장한다.
- [0243] 일 실시양태에서, 성분 중 하나 또는 둘 모두는 고체 형태로 분리된다. 고체 물질은 물 중 또는 다른 성분의 수성 용액 또는 분산액 중에 재분산될 수 있다. 예를 들어, 전도성 나노입자 고체는 FAP로 도핑된 반전도성 중합체의 수성 용액 또는 분산액 중에 분산될 수 있다.
- [0244] 이어서 임의의 액체 침착 기술을 사용하여 고체인 투명한 도체를 형성할 수 있다. 액체 침착 방법은 널리 공지



되어 있다. 연속 액체 침착 기술은 스핀 코팅, 그라비어(gravure) 코팅, 커튼 코팅, 침지 코팅, 슬롯-다이(slot-die) 코팅, 분무 코팅, 및 연속 노즐 코팅을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 불연속 액체 침착 기술은 잉크 제트 프린팅, 그라비어 프린팅, 및 스크린 프린팅을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 도체는 연속적이거나 패턴화된 층의 형태일 수 있다.

[0245] 6. 전자 장치

[0246] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 두 전기적 접촉 층 사이에 위치한 하나 이상의 전기활성 층을 포함하며, 추가로 신규한 투명한 도체를 포함하는 전자 장치가 제공된다. 층 또는 물질을 언급할 때 "전기활성"이라는 용어는 전자적 또는 전기-방사(electro-radiative) 특성을 나타내는 층 또는 물질을 의미하고자 하는 것이다. 전기활성 층 물질은 적용시, 예를 들어 광전지에서, 방사선을 방출하거나 또는 방사선을 받을 경우 전자-정공 쌍의 농도 변화를 나타낼 수 있다. 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 높은 일 함수의 투명한 도체가 전계 효과 트랜지스터에서 드레인(drain)의 전극, 소스(source) 및 드레인으로서 작용하는 전자 장치를 제공한다.

[0247] 도 2에서 나타난 바와 같이, 장치의 일 실시양태 (100)은 애노드 층 (110), 임의적인 완충 층 (120), 전기활성 층 (130), 및 캐소드 층 (150)을 가진다. 임의적인 전자-주입/수송 층 (140)은 캐소드 층 (150)에 인접하다.

[0248] 신규한 투명한 도체는 애노드 (110)으로서의 특정 유용성을 가진다. 일 실시양태에서, 투명한 도체는 액체 침착 방법에 의해 형성된다. 일 실시양태에서, 침착된 투명한 도체 필름을 열 처리하여 필름을 합체시킨다.

[0249] 상기 장치는 애노드 층 (110) 또는 캐소드 층 (150)에 인접할 수 있는 지지체 또는 기판 (나타내지 않음)을 포함할 수 있다. 가장 빈번히, 지지체는 애노드 층 (110)에 인접하게 한다. 지지체는 가요성 또는 경질 유기 또는 무기물일 수 있다. 지지체 물질의 예는 유리, 세라믹, 금속, 및 플라스틱 필름을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다.

[0250] "완충 층" 또는 "완충 물질"이라는 용어는 전기 전도성 또는 반전도성 물체를 의미하고자 하는 것이고, 유기 전자 장치에서 하부 층의 평면화, 전하 수송 및/또는 전하 주입 특성, 산소 또는 금속 이온과 같은 불순물의 제거, 및 유기 전자 장치의 성능을 용이하게 하거나 개선하기 위한 다른 양태를 포함하지만 이로 제한되지는 않는, 하나 이상의 기능을 가질 수 있다. 완충 층은 중합체, 올리고머, 또는 작은 분자일 수 있고, 용액, 분산액, 현탁액, 유화액, 콜로이드 혼합물, 또는 다른 조성물의 형태일 수 있다. 일 실시양태에서, 완충 층은 정공 수송 물질을 포함한다. 층 (120)을 위한 정공 수송 물질의 예는 예를 들어, 와이. 왕(Y. Wang)에 의해 문헌 [Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Vol. 18, p. 837-860, 1996]에 요약되어 있다. 정공 수송 분자 및 중합체 모두를 사용할 수 있다. 보통 사용되는 정공 수송 분자는 4,4',4"-트리스(N,N'-디페닐-아미노)-트리페닐아민 (TDATA); 4,4',4"-트리스(N-3-메틸페닐-N-페닐-아미노)-트리페닐아민 (MTDATA); N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민 (TPD); 1,1-비스[(디-4-톨릴아미노)페닐]시클로hexan (TAPC); N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-디메틸)비페닐]-4,4'-디아민 (ETPD); 테트라키스-(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌디아민 (PDA); α-페닐-4-N,N'-디페닐아미노스티렌 (TPS); p-(디에틸아미노)벤즈알데히드 디페닐히드라존 (DEH); 트리페닐아민 (TPA); 비스[4-(N,N'-디에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄 (MPMP); 1-페닐-3-[p-(디에틸아미노)스티릴]-5-[p-(디에틸아미노)페닐]피라졸린 (PPR 또는 DEASP); 1,2-트랜스-비스(9H-카르바졸-9-일)시클로부탄 (DCZB); N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민 (TTB); N,N'-비스(나프탈렌-1-일)-N,N'-비스-(페닐)벤지딘 (α-NPB); 및 포피린계 화합물, 예컨대 구리 프탈로시아닌을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 보통 사용되는 정공 수송 중합체는 폴리(9,9-디옥틸-플루오렌-co-N-(4-부틸페닐)디페닐아민) 등, 폴리비닐카르바졸, (페닐메틸)폴리실란, 폴리(디옥시티오펜), 폴리아닐린, 및 폴리피롤을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 상기 언급한 것과 같은 정공 수송 분자를 폴리스티렌 및 폴리카르보네이트와 같은 중합체에 도핑하여 정공 수송 중합체를 얻는 것도 또한 가능하다.

[0251] 장치 적용에 따라, 전기활성 층 (130)은 인가된 전압에 의해 활성화되는 (예컨대 발광 다이오드 또는 발광 전기화학 전지 내의) 발광 층, 방사 에너지에 반응하고 인가된 바이어스 전압에 따라 또는 인가된 바이어스 전압 없이 신호를 발생시키는 (예컨대 광감지기 내의) 물질의 층일 수 있다. 일 실시양태에서, 전기활성 물질은 유기 전계발광 ("EL") 물질이다. 작은 분자 유기 형광 화합물, 형광 및 인광 금속 착물, 공액 중합체, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지 않는 임의의 EL 물질을 장치에서 사용할 수 있다. 형광 화합물의 예는 피렌, 페릴렌, 루브렌, 쿠마린, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 금속 착물의 예는 금속 킬레이트 옥시노이드 화합물, 예컨대 트리스(8-히드록시퀴놀레이토)알루미늄 (Alq3); 시클로메탈화 이리듐 및 백금 전계발광 화합물, 예컨대 페트로브(Petrov) 등의 미국 특허 제6,670,645호 및 공개

PCT 출원 WO 03/063555호 및 WO 2004/016710호에 개시된 이리듐과 페닐피리딘, 페닐퀴놀린, 또는 페닐피리미딘 리간드와의 착물, 및 예를 들어, 공개 PCT 출원 WO 03/008424호, WO 03/091688호, 및 WO 03/040257호에 기재된 유기금속 착물, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 전하 운송 호스트 물질 및 금속 착물을 포함하는 전계발광 방출 층은 톰슨(Thompson) 등에 의해 미국 특허 제6,303,238호, 및 버로우즈(Burrows) 및 톰슨에 의해 공개 PCT 출원 WO 00/70655호 및 WO 01/41512호에 기재되어 있다. 공액 중합체의 예는 폴리(페닐렌비닐렌), 폴리플루오렌, 폴리(스피로비플루오렌), 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌), 이들의 공중합체, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다.

[0252] 임의적인 층 (140)은 전자 주입/수송 모두가 용이하도록 기능할 수 있고, 또한 층 접촉면에서의 켄칭 반응을 방지하도록 제한 층으로서도 작용할 수 있다. 보다 구체적으로, 층 (140)은 전자 이동성을 증진하고 층 (130) 및 (150)이 직접 접촉하고 있을 경우 발생할 수 있는 켄칭 반응의 가능성을 감소시킬 수 있다. 임의적인 층 (140)을 위한 물질의 예는 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이토)(파라-페닐-페놀레이토)알루미늄(III) (BAIQ), 테트라(8-히드록시퀴놀레이토)지르코늄 (ZrQ), 및 트리스(8-히드록시퀴놀레이토)알루미늄 (Alq3)과 같은 금속 킬레이트 옥시노이드 화합물; 2-(4-비페닐릴)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸 (PBD), 3-(4-비페닐릴)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸 (TAZ), 및 1,3,5-트리(페닐-2-벤즈이미다졸)벤젠 (TPBI)과 같은 아졸 화합물; 2,3-비스(4-플루오로페닐)퀴놀살린과 같은 퀴놀살린 유도체; 9,10-디페닐페난트롤린 (DPA) 및 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 (DDPA)과 같은 페난트롤린 유도체; 및 이들의 임의의 1종 이상의 조합을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다. 별법으로, 임의적인 층 (140)은 무기물일 수 있고 BaO, LiF, Li<sub>2</sub>O 등을 포함할 수 있다.

[0253] 캐소드 층 (150)은 전자 또는 음성 전하 캐리어(carrier)의 주입에 특히 효율적인 전극이다. 캐소드 층 (150)은 제1 전기 접촉 층 (상기 경우, 애노드 층 (110))보다 낮은 일 함수를 가지는 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다.

[0254] 캐소드 층을 위한 물질은 1족의 알칼리 금속 (예를 들어, Li, Na, K, Rb, Cs), 2족 금속 (예를 들어, Mg, Ca, Ba 등), 12족 금속, 란타늄족 (예를 들어, Ce, Sm, Eu 등), 및 악티늄족 (예를 들어, Th, U 등)으로부터 선택할 수 있다. 알루미늄, 인듐, 이트륨, 및 이들의 조합과 같은 물질을 또한 사용할 수 있다. 캐소드 층 (150)을 위한 물질의 특정 비제한적 예는 바륨, 리튬, 세륨, 세슘, 유로퓸, 루비듐, 이트륨, 마그네슘, 사마륨, 및 이들의 합금 및 조합을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다.

[0255] 캐소드 층 (150)은 보통 화학적 또는 물리적 증착 방법에 의해 형성된다. 일부 실시양태에서, 캐소드 층은 애노드 층 (110)에 관하여 상기 논의한 바와 같이 패터닝될 것이다.

[0256] 장치 내 다른 층은 이러한 층에 의해 수행되는 기능을 고려하여 이러한 층에서 유용하다고 공지된 임의의 물질로 제조할 수 있다.

[0257] 일부 실시양태에서, 캡슐화 층 (나타내지 않음)은 접촉 층 (150) 위에 침착되어 물 및 산소와 같은 목적하지 않는 성분의 장치 (100)으로의 유입을 방지한다. 이러한 성분은 유기 층 (130)에 해로운 영향을 미칠 수 있다. 일 실시양태에서, 캡슐화 층은 배리어 층 또는 필름이다. 일 실시양태에서, 캡슐화 층은 유리판(glass lid)이다.

[0258] 이러한 층을 도 2에 나타내진 않았지만, 장치 (100)이 추가 층을 포함할 수 있음은 물론이다. 당업계에 공지되거나 공지되지 않은 다른 층을 사용할 수 있다. 또한, 상술한 층 중 어느 것은 둘 이상의 하위-층(sub-layer)을 포함할 수 있거나 층상 구조를 형성할 수 있다. 별법으로, 애노드 층 (110), 완충 층 (120), 전자 수송 층 (140), 캐소드 층 (150), 및 다른 층의 일부 또는 전부를 처리, 특히 표면 처리하여 전하 캐리어 운송 효율 또는 장치의 다른 물리적 특성을 증가시킬 수 있다. 각 성분 층을 위한 물질의 선택은 바람직하게는 장치 작동 수명을 고려하고 제작 시간 및 복잡성 인자 및 당업자에 의해 인지되는 다른 것을 고려하여 장치 효율이 높은 장치를 제공하는 목적에 견주어 결정한다. 최적 성분, 성분 배치, 및 조성물의 본질을 결정하는 것은 당업자에게 일상적인 것이라는 것을 인지할 것이다.

[0259] 다양한 실시양태에서, 상이한 층의 두께는 하기 범위이다. 애노드 (110), 10 내지 2000 Å, 일 실시양태에서 50 내지 500 Å; 임의적인 완충 층 (120), 50 내지 2000 Å, 일 실시양태에서 200 내지 1000 Å; 광활성 층 (130), 10 내지 2000 Å, 일 실시양태에서 100 내지 1000 Å; 임의적인 전자 수송 층 (140), 50 내지 2000 Å, 일 실시양태에서 100 내지 1000 Å; 캐소드 (150), 200 내지 10000 Å, 일 실시양태에서 300 내지 5000 Å. 장치 내 전자-정공 재조합 지역의 위치, 및 그에 따른 장치의 방출 스펙트럼은 각 층의 상대적인 두께에 의해

영향을 받을 수 있다. 따라서 전자 수송 층의 두께는 전자-정공 재조합 지역이 발광 층 내에 있도록 선택해야 한다. 층 두께의 목적하는 비율은 사용되는 물질의 정확한 특성에 의존할 것이다.

[0260] 작동시, 적절한 전력 전원 (도시하지 않음)으로부터의 전압을 장치 (100)에 인가한다. 따라서 전류는 장치 (100)의 층을 가로질러 통과한다. 전자가 유기 중합체 층에 들어가서, 광자를 방출시킨다. 활성 매트릭스 OLED 디스플레이라고 불리는 일부 OLED에서, 광활성 유기 필름의 개별 침착물은 독립적으로 전류의 통과에 의해 여기하여, 광 방출의 개별 픽셀을 야기할 수 있다. 수동 매트릭스 OLED 디스플레이라고 불리는 일부 OLED에서, 광활성 유기 필름의 침착물은 전기 접촉 층의 행렬에 의해 여기될 수 있다.

[0261] 본원에서 사용되는 "함유한다", "함유하는", "포함한다", "포함하는", "가진다", "가지는"이라는 용어 또는 이들의 임의의 다른 변형은 비배타적인 포함을 망라하고자 하는 것이다. 예를 들어, 요소의 목록을 포함하는 공정, 방법, 물품, 또는 기구는 필수적으로 이들 목록의 요소만으로 제한되지 않고, 또한 목록에 명백히 나열되지 않은 다른 요소 또는 이러한 공정, 방법, 물품, 또는 기구 고유의 요소를 포함할 수 있다. 또한 반대로 명백히 지정되어 있지 않다면, "또는"은 총괄적인 "또는"을 나타내며 배타적인 "또는"을 나타내는 것이 아니다. 예를 들어, 조건 A 또는 B는 하기 중 어느 하나에 의해 만족된다. A는 참이고 (또는 존재하고) B는 거짓이고 (또는 존재하지 않고), A는 거짓이고 (또는 존재하지 않고) B는 참이고 (또는 존재하고), A 및 B 모두가 참이다 (또는 존재한다).

[0262] 본원에서 사용되는 "층"이라는 용어는 "필름"이라는 용어와 상호교환적으로 사용되고 목적하는 영역을 덮는 코팅을 나타낸다. 상기 용어의 의미는 장치 또는 성분의 크기를 고려하여 제한되지 않는다. 상기 영역은 전체 장치만큼 크거나 또는 실제로 보이는 디스플레이와 같은 특정 기능성 영역만큼 작거나, 또는 단일 서브-픽셀만큼 작을 수 있다. 층 및 필름은 증착, 액체 침착 (연속 및 불연속 기술), 및 열 전이를 포함한 임의의 통상적인 침착 기술에 의해 형성할 수 있다. 연속 침착 기술은 스핀 코팅, 그라비아 코팅, 커튼 코팅, 침지 코팅, 슬롯-다이 코팅, 분무 코팅, 및 연속 노즐 코팅을 포함하지만 이로 제한되지는 않는다. 불연속 침착 기술은 잉크 제트 프린팅, 그라비아 프린팅, 및 스크린 프린팅을 포함하지만, 이로 제한되지는 않는다.

[0263] "일 함수"라는 용어는 전자를 물질로부터 표면에서 무한대의 거리로 떨어진 지점으로 제거하기 위해 필요한 최소 에너지를 의미하고자 하는 것이다.

[0264] 원소의 주기율표 내의 열에 상응하는 족 번호는 족을 왼쪽에서 오른쪽으로 1 내지 18로 번호 매긴 문헌 [CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81<sup>st</sup> Edition (2000)]에 나타내어진 "신 표기법(New Notation)" 협정을 사용한다.

[0265] 또한, 본 발명의 요소들 및 성분들을 기재하기 위해 단수 표현이 사용된다. 이는 단지 편의를 위한 것이고 본 발명의 일반적인 의미를 부여한다. 달리 의미하는 것이 명백하지 않다면, 상기 기술은 하나 또는 하나 이상을 포함하는 것으로 해석되어야 하며 복수도 포함한다.

[0266] 달리 정의되어 있지 않다면, 본원에 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속한 업계의 당업자에 의해 보통 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 적합한 방법 및 물질을 하기 기재하지만, 본원에 기재된 것과 유사하거나 동등한 방법 및 물질을 본 발명의 실시 또는 시험에서 사용할 수 있다. 본원에 언급된 모든 출판물, 특허 출원, 특허, 및 다른 참고문헌은 그들의 전문이 본원에 참조로 혼입된다. 불일치 시, 정의를 포함한 본 명세서가 우선할 것이다. 또한, 물질, 방법, 및 예는 단지 예시적이고 제한하고자 함이 아니다.

## 실시예

[0267] 실시예 1

[0268] 본 실시예는 수성 탄소 나노튜브 ("CNT") 분산액의 제조, 및 분산액으로부터 스핀코팅된 필름의 일 함수를 예시한다.

[0269] 본 실시예에서, 물 중 CNT 분산은 트리톤(Triton)-X-100을 분산제로 사용하여 달성하였다. 트리톤 X-100은 옥틸페녹시 폴리에톡시 에탄올에 대한 상표이다. 이는 비이온성 계면활성제이고 CNT의 WF에 영향을 미치지 않는다. 1.035 g의 트리톤 X-100을 물 중 1.05% (w/w)가 되도록 98.9922 g의 탈이온수 중에 용해시켜 원액을 제조하였다. 본 실시예에서 사용되는 CNT는 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 CNI (카본 나노테크놀로지스, 인코포레이티드(Carbon Nanotechnologies, Inc.))로부터 구입한 L0200 단일 벽 CNT (레이저/조 등급)였다. 0.0709 g의 CNT를 8.5802 g의 트리톤 X-100 용액 및 25.5112 g의 탈이온수를 첨가한 작은 유리 저그(jug)에 넣었다. #3으

로 설정된 출력을 가지는 브랜슨 소니파이어 모델(Branson Sonifier Model) 450을 사용하여 혼합물을 15분 동안 연속적으로 초음파 분해하였다. 유리 저그를 트레이에 담긴 빙수 중에 침지하여 강한 공동현상(cavitation)으로부터 생성된 열을 제거하였다. CNT는 수 주 동안 침적의 기미 없이 균일하고 안정한 분산액을 형성하였다.

[0270] 분산액을 스핀코팅하여 일 함수 (Wf)의 측정을 위한 자외선 광전자 분광계를 위한 기관상에 필름을 형성하였다. Wf 에너지 수준은 보통 He I (21.22eV) 방사선을 사용하여 진공 수준의 위치에 대한 제2 전자 차단으로부터 결정한다. 필름의 Wf는 4.5 eV 내지 4.6 eV로 측정되었고, 이는 정공의 발광 물질 층으로의 효과적인 주입을 위해서는 매우 낮았다.

[0271] 실시예 2

[0272] 본 실시예는 CNT의 Wf가 향상된 나피온<sup>®</sup>이 있는 CNT의 수성 분산액의 제조를 예시한다. 나피온<sup>®</sup>은 이. 아이. 듀폰 드 네모아 앤 컴퍼니 (미국 델라웨어주 윌밍턴 소재)로부터의 폴리(퍼플루오로에틸렌 설폰산)에 대한 상품명이다.

[0273] 실시예 1에서의 L0200 단일 벽 CNT (레이저/조 등급)를 본 실시예에서 사용하였다. CNT 분산을 위해 사용되는 나피온<sup>®</sup>은 DE1020이었다. 먼저 19.7753 g의 DE1020을 162.119 g의 탈이온수 및 18.0151 g의 n-프로판올과 혼합하여 나피온<sup>®</sup>의 원료 분산액을 제조하였다. 생성된 분산액은 1.13% 나피온<sup>®</sup> 중합체를 함유하였다. 32.5063 g의 분산액을 유리 저그에서 0.0688 g의 CNT와 혼합하였다. 이어서 #3으로 설정된 출력을 가지는 브랜슨 소니파이어 모델 450을 사용하여 혼합물을 15분 동안 연속적으로 초음파 분해하였다. 유리 저그를 트레이에 담긴 빙수 중에 침지하여 강한 공동현상으로부터 생성된 열을 제거하였다. CNT는 수 주 동안 침적의 기미 없이 균일하고 안정한 분산액을 형성하였다.

[0274] 자외선 광전자 분광계로 일 함수 (Wf)의 측정을 위해 분산액을 스핀코팅하여 기관상에 필름을 형성하였다. Wf 에너지 수준은 보통 He I (21.22eV) 방사선을 사용하여 진공 수준의 위치에 대한 제2 전자 차단으로부터 결정한다. 필름의 Wf는 6.2 eV로 측정되었다. 상기 Wf는 실시예 1에서 예시한 CNT의 Wf (4.5 eV 내지 4.6 eV) 보다 훨씬 더 높다.

[0275] 실시예 3

[0276] 본 실시예는 나피온<sup>®</sup>이 있는 CNT의 수성 분산액의 제조 및 CNT/나피온<sup>®</sup> 필름의 전도성을 예시한다.

[0277] 본 실시예에서 사용되는 CNT는 또한 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 CNI로부터 구입한 HIPco CE608이었다. CE608은 3 내지 4%의 잔여 촉매를 함유하였다. 분산 CNT를 위해 사용되는 나피온<sup>®</sup>은 DE1021이었다. 먼저 6.0263 g의 DE1021을 151.097 g의 탈이온수 및 16.797 g의 n-프로판올과 혼합하여 나피온<sup>®</sup>의 원료 분산액을 제조하였다. 생성된 분산액은 0.39% 나피온<sup>®</sup> 중합체를 함유하였다. 34.9968 g의 분산액을 유리 저그에서 0.0707 g의 CNT와 혼합하였다. 이어서 #3으로 설정된 출력을 가지는 브랜슨 소니파이어 모델 450을 사용하여 혼합물을 15분 동안 연속적으로 초음파 분해하였다. 유리 저그를 트레이에 담긴 빙수 중에 침지하여 강한 공동현상으로부터 생성된 열을 제거하였다. CNT는 수 주 동안 침적의 기미 없이 균일하고 안정한 분산액을 형성하였다.

[0278] 몇 방울의 분산액을 현미경 슬라이드 상에 배치하여 투명한 박막을 형성하였다. 상기 박막을 실온의 은색 페이스트로 채색하여 저항의 측정을 위한 전극으로서의 두 평형 선을 형성하였다. 필름의 두께를 얻고, 전극의 길이에 따라 두 전극을 분리하여 저항을 전도성으로 전환하였다. 전도성은 실온에서 140 S/cm로 결정되었다. 상기 전도성은 인듐/주석 산화물 필름의 전도성에 매우 가까웠다.

[0279] 실시예 4

[0280] 본 실시예는 CNT 필름상의 상부 층을 형성하기 위한 나피온<sup>®</sup>과 착물화된 전기 전도성 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)의 제조를 예시한다. 온도가 대략 270℃인 것을 제외하곤 미국 특허 제6,150,426호, 실시예 1, 2부와 유사한 절차를 사용하여 EW가 1050인 12.0% (w/w) 나피온<sup>®</sup>을 제조하였다.

[0281] 2000 mL 반응 케틀에 12% 고체 함량의 수성 나피온<sup>®</sup> 분산액 1088.2 g (124.36 mmol SO<sub>3</sub>H 기), 물 1157 g, 철(III) 설페이트 (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) 0.161 g (0.311 mmol, 및 37% (w/w) HCl 1787 mL (21.76 mmol)를 넣었다. 반응 혼



합물을 이중 단계 프로펠러형 블레이드가 장착된 오버헤드 교반기를 사용하여 276 RPM으로 15분 동안 교반하였다. 40 mL의 물 중 8.87 g (38.86 mmol)의 암모늄 퍼설페이트 ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), 및 3.31 mL의 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA)의 첨가를, 245 RPM으로 지속적으로 교반하면서 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/물은 3.1 mL/h, EDTA는 237 mL/h의 첨가 속도를 사용하여 개별 주사기로부터 개시하였다. EDTA의 첨가는 반응 혼합물에 직접 이르는 테프론(Teflon)<sup>®</sup> 관에 연결된 주사기에 단량체를 넣어 실시하였다. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/수용액과 접촉하는 테프론<sup>®</sup> 관의 말단은 주입물이 관의 말단으로부터 낙하하는 개개의 액적을 포함하도록 반응 혼합물 위에 배치하였다. 각각 200 g의 레와티트(Lewatit) MP62WS 및 레와티트 모노플러스(Lewatit Monoplus) S100 이온 교환 수지, 및 250 g의 탈이온수를 반응 혼합물에 첨가하고 130 RPM으로 추가 7시간 동안 교반하여 단량체의 첨가를 마무리하고 7시간 후 반응을 중단하였다. 왓만(Whatman) 54호 여과지를 사용하여 이온 교환 수지를 분산액으로부터 마지막으로 여과하였다. PEDOT-나피온<sup>®</sup> 분산액의 pH는 3.2였고 분산액으로부터 유도된 건조 필름의 전도성은 실온에서 3.2x10<sup>-4</sup> S/cm였다. UPS는 PEDOT-나피온<sup>®</sup>이 상기 pH에서 Wf가 약 5.4임을 나타내었고, 이는 실시예 1에서 나타낸 CNT 필름의 Wf 보다 훨씬 더 높다.

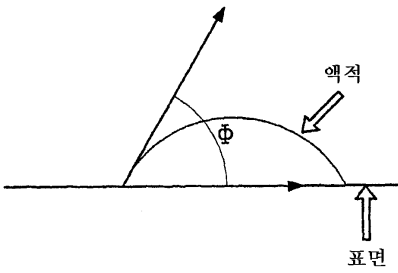
- [0282] 상기 일반적 설명 또는 실시예에 기재된 모든 실시가 요구되는 것이 아니고, 특정 실시 중 일부가 요구되지 않을 수 있고, 하나 이상의 추가 실시가 기재된 실시 외에 수행될 수 있다는 것을 유의해야 한다. 또한, 열거된 실시의 순서는 이들이 수행되거나 수행되어야만 하는 순서인 것은 아니다.
- [0283] 상기 명세서에서, 개념은 특정 실시양태를 참고하여 기재하였다. 그러나, 당업자는 이어지는 청구범위에 진술된 본 발명의 범위로부터 벗어나지 않고 다양한 변형 및 변화가 이루어질 수 있다는 것을 인지할 것이다. 따라서, 명세서 및 도면은 제한적 의미보다는 예시적인 의미로 간주해야 하고, 모든 이러한 변형을 본 발명의 범위 내에 포함하고자 하는 것이다.
- [0284] 이익, 다른 장점, 및 문제에 대한 해결책을 특정 실시양태에 대하여 상기 기술하였다. 그러나, 이익, 장점, 문제에 대한 해결책, 및 임의의 이익, 장점 또는 해결책을 발생시키거나 더욱 현저하게 할 수 있는 임의의 특징은 임의의 또는 모든 청구범위의 중대하거나 본질적인 특징으로서 해석되지 않아야 한다.
- [0285] 명료함을 위해 개별 실시양태로 기재된 본 발명의 특정 특징은 단일 실시양태에서 조합으로 제공될 수도 있다는 것을 인지하여야 한다. 반대로, 간결함을 위해 단일 실시양태로 기재된 본 발명의 다양한 특징은 개별적으로 또는 임의의 하위조합(sub-combination)으로 제공될 수도 있다. 또한, 범위로 지정된 값은 그 범위 내의 각각의 값 및 모든 값을 포함한다.

### 도면의 간단한 설명

- [0015] 본 발명은 예로서 예시하고 첨부 도면으로 제한되지 않는다.
- [0016] 도 1은 접촉각을 예시하는 도면이다.
- [0017] 도 2는 유기 전자 장치의 개략도이다.
- [0018] 당업자는 도면 내 물체가 단순함 및 명확함을 위해 예시된 것이고 반드시 일정한 비율로 도시되지 않았음을 인지할 것이다. 예를 들어, 도면 내의 일부 물체의 치수는 실시양태의 이해 향상을 돕기 위해 다른 물체에 비해 크게 나타낼 수 있다.

도면

도면1



도면2

